

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre LOPEZ

CONTRIBUTION A LA MESURE DES TEMPS
DE RELAXATION PARAMAGNETIQUE
A L'AIDE D'UNE MODULATION EN AMPLITUDE
DU CHAMP HYPERFREQUENCE
ET APPLICATION A DES SELS DE TRANSITION
ET DES MOLECULES PHOSPHORESCENTES

Soutenue le 15 Mars 1974 devant la Commission d'Examen

MM. D. BLANC

Président

G. REY

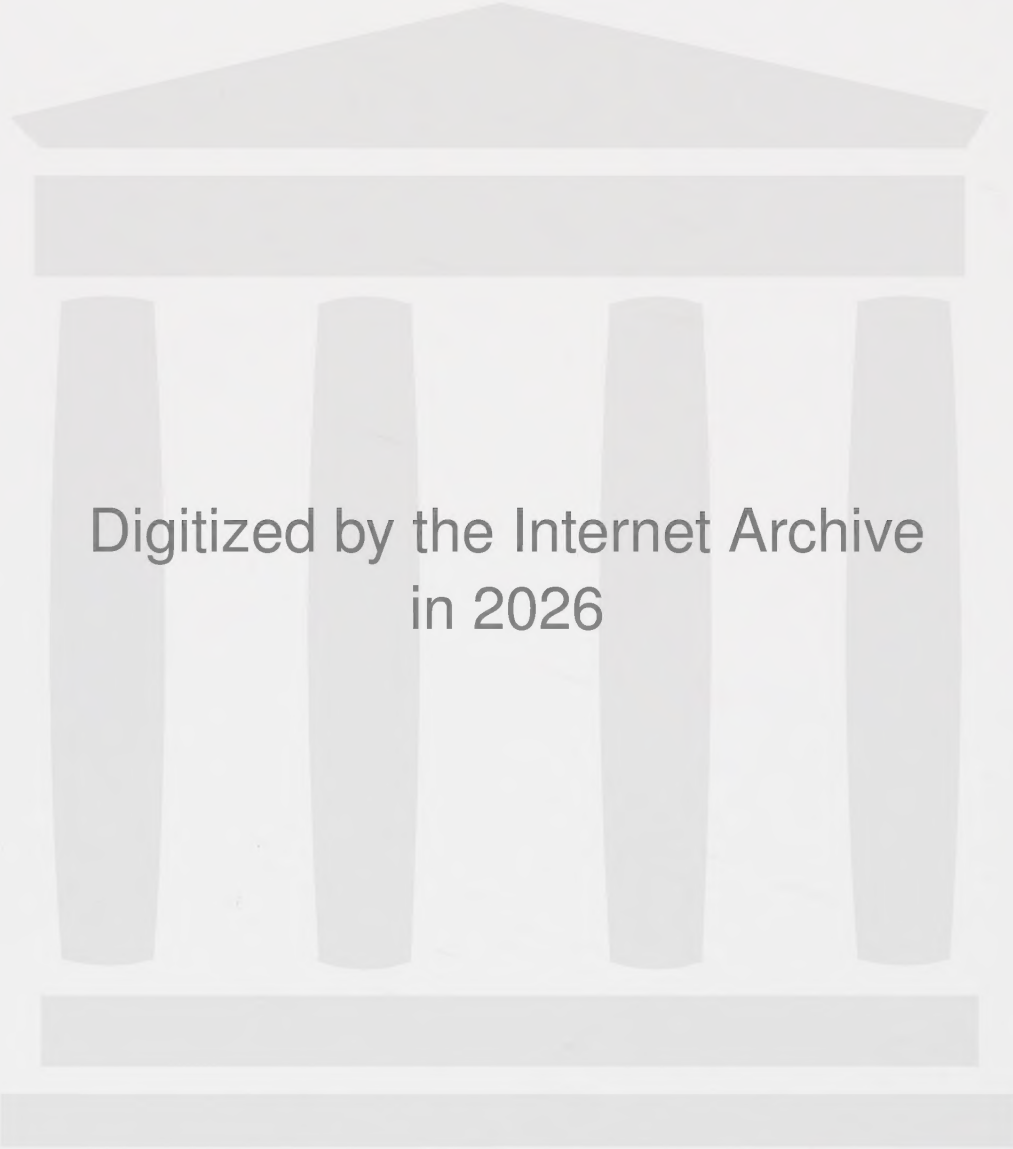
J. PESCIA

J.Ph. GRIVET

J.P. LAURENT

J. MARUANI

}
Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546616_0045

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre LOPEZ

**CONTRIBUTION A LA MESURE DES TEMPS
DE RELAXATION PARAMAGNETIQUE
A L'AIDE D'UNE MODULATION EN AMPLITUDE
DU CHAMP HYPERFREQUENCE
ET APPLICATION A DES SELS DE TRANSITION
ET DES MOLECULES PHOSPHORESCENTES**

Soutenue le 15 Mars 1974 devant la Commission d'Examen

MM. D. BLANC

Président

G. REY

J. PESCIA

J.Ph. GRIVET

J.P. LAURENT

J. MARUANI

Examineurs

THREE

UNIVERSITY OF LEIDEN

LIBRARY

1943

CONTRIBUTION A LA MESURE DES TEMPS
DE RELAXATION PARAMAGNETIQUE
A L'AIDE D'UNE MODULATION EN AMPLITUDE
DU CHAMP HYPERFINE
ET APPLICATION A DES SELS DE TRANSITION
ET DES MOLECULES PROSPHONETIQUES



UNIVERSITY OF LEIDEN

LIBRARY
UNIVERSITY OF LEIDEN
LIBRARY

UNIVERSITE PAUL SABATIER

TABLEAU DU PERSONNEL SCIENCES

DIRECTION DE L'UNIVERSITE

M. LARENG Président
M. MATHIS 1er Vice-Président
M. MARTIN 2ème Vice-Président

U.E.R. SCIENTIFIQUES

HONORARIAT

M. BEDOS Professeur honoraire
M. BLAIZOT Doyen honoraire
M. CAPDECOMME Doyen honoraire, Recteur honoraire correspondant de l'Institut
M. DIEHL Professeur honoraire
M. DUPOUY Membre de l'Institut, Doyen honoraire, Directeur Général honoraire du C.N.R.S., Professeur honoraire.
M. DURAND Emile Doyen honoraire
M. ESCANDE Professeur honoraire, Membre de l'Institut
M. GAUSSEN Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut
M. JACQUES Professeur honoraire
M. MASDUPUY Professeur honoraire
M. MATHIS Doyen honoraire
M. MIGNONAC Professeur honoraire
M. MOROUE Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut
M. SECONDAT Professeur honoraire
M. TESSIE-SOLIER Professeur honoraire
M. VANDEL Professeur honoraire, Membre de l'Institut

PROFESSEURS

M. CASTERAS Géologie, Correspondant de l'Institut
M. CAPDECOMME Minéralogie, Correspondant de l'Institut
M. NOUVEL Biologie générale
M. GALLAIS Chimie, Membre de l'Institut
M. DURAND Emile Physique
M. FERT Physique
M. LESBRE Chimie organique
M. BRUNEL Physiologie végétale
M. HURON Mathématiques appliquées
M. MARGULIS Pédologie
M. TRICHE Chimie Analytique et Spectrographie
M. LEDOUX Zoologie appliquée
M. RIVALS Agriculture
M. PERRIER Physique
M. MATHIS Chimie
M. ORLIAC Géochimie et Minéralogie
M. LAFOURCADE Physique
M. ANGELIER Ecologie
Mlle DE FERRE Botanique
M. FARRAN Minéralogie et Géotechnique
M. LAUDET Physique Théorique et Calcul Numérique
M. SERFATY Biologie Animale
M. LAGASSE Electrotechnique
M. BLANC Physique Nucléaire
M. LEREDDE Botanique
M. LELUBRE Géologie
M. TROCHAIN Botanique
M. LALAGUE Mathématiques générales
M. BOUGUE Astronomie
M. COUCHET Physique
M. LASCOMBES Botanique
M. ASSELINEAU Chimie Biologique
M. MAURET Chimie systématique
M. AGID Physiologie
M. MONTANT Cryptogamie
M. GAUTIER Physique
M. CRUMEYROLLE Mathématiques
M. GOUFINARD Géologie
M. PULOU Minéralogie
M. CAMBOU Physique spatiale
M. MIQUEL Chimie
M. LACOSTE Electrotechnique
M. THIBAUT Mécanique Rationnelle et Appliquée
M. MASCART Mathématiques

M. MEDIONI Psychophysiologie
M. RAYNAUD Pierre Physiologie animale
M. ZALTA Chimie Biologique
M. SEVELY Electrotechnique
M. POMMIEZ Mathématiques
M. REY Paul Biologie végétale
M. COULOMB Physique
M. TRINQUIER Physique
M. MARONI Chimie
M. BEETSCHEN Biologie générale
M. DERACHE Physiologie animale
M. SATGE Chimie organique
M. LATTES Chimie
M. VEDRENNE Géophysique
M. DURAND-DELGA Géologie
M. CARRARA Physique
M. JEANNIN Chimie Minérale
M. MAHENC Chimie
M. MIROUZE Géologie
M. BITSCH Zoologie

PROFESSEURS ASSOCIES

M. ANDERSON Physique Spatiale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PICCA Physique
M. MERIC Mathématiques appliquées
Mme LECAL Zoologie
M. PILOD Physique
M. LARROQUE Physique
M. BARRANS Chimie
Mlle LAPEYRE Mathématiques - Informatique
M. BERTRAND Chimie
M. DESQ Mathématiques
M. ROCARD Electronique
M. CEGELH Physique
M. POILBLANC Chimie
M. TOUZE Physiologie végétale
M. FRASNAY Mathématiques
M. CASSAGNAU Zoologie
M. GUERIN Mathématiques
M. PESCIA Physique
M. SOUQUET Géologie
M. SCHNEIDER Biologie cellulaire
M. SICARD Biologie génétique
M. de LOTH Chimie physique
M. MARTIN J.C. Génie Electrique
M. SAPORTE Physique
M. PERENNOU Informatique
M. THENOZ Génie civil
M. REY Gérard Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. CAUSSINUS Mathématiques Appliquées
M. DURAND Ph. Physique
M. CASTAN Informatique
M. REME Mesures Physiques

MAITRES DE CONFERENCES

M. FONTAN Physique nucléaire
M. BAUDRAS Chimie biologique
M. ATTEIA Mathématiques
M. CALVET Mécanique des fluides
M. PAGANI Physique
M. CUPPENS Mathématiques
Mlle BARBANCE Mathématiques
M. VERDIER Physique
M. GILLY Génie mécanique
M. BEAUFILS Informatique

M. COTTU	Génie mécanique
M. ROUTIE	Génie chimique
M. MARAL	Physique
M. BERTHELEMY	Zoologie
M. HURAU	Physique
M. LEGRAND	Génie civil
M. ABATUT	Electronique, Electrotechnique, automatique
M. SOTIROPOULOS	Chimie organique
Mme GERVAIS	Chimie inorganique
M. BONEL	Chimie
M. MAUSS	Mécanique
M. TERJANIAN	Mathématiques
M. BANCE L	Mathématiques
M. JOSSERAND	Mesures Physiques
M. BETOURNE	Informatique
M. CAMPAN	Psychophysiology
M. CLERC	Mécanique
M. GRIFONE	Mathématiques
M. ETTINGER	Mathématiques
M. LETAC	Mathématiques
M. BONNET Louis	Biologie
M. LOUARN	Génétique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. BACCAR	Chimie Organique
-----------	------------------

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. PRADINES	Mathématiques
M. NGUYEN THANH VAN	Mathématiques
M. GALINIER Michel	Informatique

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

PROFESSEURS

M. NOUGARO	Hydraulique Générale et appliquée
M. GARDY	Génie chimique
M. BIREBENT	Electronique appliquée
M. VOIGT	Chimie minérale
M. MONTEL	Chimie physique et electrochimie
M. THIRRIOT	Hydrodynamique (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. GRUAT	Mécanique des fluides (hydraulique)
M. BUGAREL	Génie chimique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. HAMANT	Botanique
Melle BERDUCOU	Physiologie végétale
M. DAT	Mécanique des fluides
M. FALLOT	Biologie végétale (Viticulture et arboriculture)
M. TRUCHASSON	Mécanique

M. HOFFMANN	Electronique
M. ENJALBERT	Chimie
M. MARTY	Physique industrielle
M. LEFEUVRE	Electronique (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. ANGELINO	Génie chimique
M. DABOSI	E.N.S.C.T.

MAITRES DE CONFERENCES

M. MATHIEU	Chimie analytique
M. TRANNOY	Physique (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. CASTAGNETTO	Mathématiques (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. GILOT	Génie chimique (Institut du Génie chimique)
M. CALMON	Techniques agricoles
M. MATHEAU	Electronique

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. NOAILLES	Informatique
-------------	--------------

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

PROFESSEURS

M. ROQUES	Chimie industrielle
M. GRATELOUP	Génie électrique
M. MASO	Génie civil
M. MIRA	Génie électrique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. COLLETTE	Physique
M. FAGET	Physique
M. DURAND Gilbert	Chimie
M. SCHUTTLE	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. LETURCO	Génie électrique
M. SIRIEYS	Mécanique et Génie civil
M. BROUSSEAU	Physique

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. LACAZE	Mathématiques
-----------	---------------

ADMINISTRATION

M. PRINEAU	Secrétaire Général de l'Université Paul Sabatier
------------	--

A mon épouse

A ma fille

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Magnétisme et d'Electronique Quantique de l'Université Paul Sabatier, dirigé par Monsieur le Professeur PESCIA, auquel j'exprime ici ma très sincère reconnaissance. Après m'avoir initié à la théorie et aux techniques de la résonance magnétique, il m'a fourni l'appareillage important dont j'avais besoin. Je tiens à souligner l'attention constante dont il a fait preuve à l'égard de ce travail : il n'a cessé de me guider dans mes recherches et m'a toujours aiguillé vers les solutions les plus heureuses aux problèmes rencontrés.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur J.Ph. GRIVET, pour ses suggestions et ses conseils qui m'ont permis de progresser dans l'étude des molécules phosphorescentes et également pour ses nombreuses remarques au cours de la rédaction de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur BLANC, Directeur de l'U.E.R. EEA, qui, malgré de nombreuses occupations, a bien voulu accepter de présider le jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur REY pour avoir bien voulu faire partie de ce jury et pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de ce travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur LAURENT, Directeur de recherches au C.N.R.S. qui, malgré de nombreuses occupations, a accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie Monsieur MARUANI, chargé de recherches au C.N.R.S., pour avoir bien voulu faire partie du jury et pour les discussions fructueuses que nous avons eues en particulier sur le plan théorique.

J'exprime ma vive gratitude à tous mes camarades du laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont apportée en toutes occasions et tout particulièrement Messieurs GOURDON, BOUJOL, JAUZE et COUTEAU.

Je remercie enfin, tous ceux, qui, de près ou de loin, m'ont considérablement aidé au cours de ces années de thèse. Je tiens particulièrement à remercier :

- pour le prêt d'échantillons : Monsieur GOLDMAN, Messieurs CHACHATY et RICARD, les Professeurs JOFFRIN, BUISSON et HERVE, Messieurs PONTNAU et GAYDA.

- pour le prêt de matériel et d'appareil : les Professeurs SCHUTTLER, LARROUY, LATTES, Messieurs PRIOU, BUISSON, SARREMEJEAN, DEFICIS, DUPUTSH, LEVY, LEBUGLE, TROMBE, DUGAS, BRABANT.

- pour l'aide apportée sur le plan matériel et documentaire : les Professeurs LACOSTE, LEFEUVRE, LABARRE, BIZE, SILHOUETTE, Monsieur BUI AÏ, Messieurs MISPELTER, HAEN, BACHELLERIE, DANDURAND, LEVELUT, MICHEAU, REY, Madame PAILLOUS, Monsieur et Madame BARITAUD, Messieurs RUGINSKY et SABATIER.

- pour les moyens mis à notre disposition et qui ont permis la réalisation de ce travail, l'Université Paul Sabatier et le C.N.R.S.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Mademoiselle BASSI à qui incombait la lourde tâche de dactylographie. Je remercie enfin Monsieur BOYER et son service OFFSET pour la réalisation matérielle de cette thèse.

INTRODUCTION

La notion de relaxation s'introduit chaque fois que la matière absorbe l'énergie, l'emmagazine et la transmet. La première théorie de la RELAXATION PARAMAGNETIQUE, fut proposée par WALLER en 1932 et les premiers résultats expérimentaux par GORTER en 1936. Une étude thermodynamique de la relaxation conduisit CASIMIR et Du PRE (1938) à décrire l'évolution de l'aimantation à l'aide de deux constantes de temps.

Après la découverte de la résonance magnétique, BLOCH, en 1946, introduisit le concept de relaxation dans l'aspect macroscopique de la résonance magnétique. Il reliait ainsi l'absorption d'énergie micro-onde à la cinétique de l'aimantation. Les premières expériences permirent surtout de tester les méthodes de mesure. De 1949 à 1958, les mesures furent en majorité effectuées par saturation progressive, méthode imaginée par SLICHTER et PURCELL. Les échos de spins furent imaginés par HAHN en 1950 et la saturation pulsée par STRANDBERG en 1958. La méthode de modulation enfin, apparut en 1960 (HERVE et PESCIA).

Contrairement à la relaxation spin-spin, plus directement liée aux spectres de résonance, l'importance pratique de la relaxation n'apparut que progressivement. Aujourd'hui, elle est utilisée en physique du solide, en électronique quantique, en chimie physique et même en biologie (Sw-72) (Fe-70). En particulier, les possibilités offertes par les effets MASER et LASER, et par la polarisation dynamique, ont contribué à développer expériences et théories de la relaxation (KUBO-TOMITA 1954, REDFIELD 1955, ORBACH 1961).

Jusqu'en 1959, les expériences portèrent surtout sur la dépendance du temps T_1 avec la température. Les variations avec l'orientation, le champ statique et la concentration ne donnèrent pas lieu à des recherches systématiques. La concentration avait d'abord été considérée comme gênante. Son importance pratique apparut quand on chercha à optimiser les amplificateurs quantiques. Certains processus dépendant de la concentration furent découverts : relaxation croisée, phonon-bottleneck, relaxation par l'intermédiaire des paires... Cependant, la dépendance avec ce paramètre n'a pas encore donné lieu, dans les premiers traités de relaxation paramagnétique (STANDLEY VAUGHAN 1969, POOLE FARACH 1971) à des développements comparables à ceux consacrés à la dépendance avec la température. La situation est sensiblement la même pour les influences de l'orientation et du champ magnétique qui n'ont pas encore fait l'objet d'une description complète.

Jusqu'en 1967 environ, la relaxation fut surtout étudiée sur les ions de transition présentant dans un champ statique deux ou quatre niveaux ZEEMAN. Les développements de la résonance paramagnétique acoustique et de la résonance magnétique des molécules organiques, conduisirent naturellement à l'étude des systèmes triplets, d'abord dans les ions de transition puis dans les molécules organiques (après 1968). Les premières études portèrent d'abord sur les raies permises ($\Delta M = 1$) ; les quelques résultats connus sur la relaxation des transitions interdites avaient été obtenus d'une manière indirecte à partir des mesures effectuées sur les transitions permises.

Afin d'étudier quelques aspects de la relaxation spins-phonons dans les sels de transition et les molécules phosphorescentes, nous avons choisi la méthode de modulation. La construction et la mise au point du spectromètre s'effectuèrent en fonction de l'objectif suivant : mesurer des temps de relaxation dans une gamme étendue de température, pour des concentrations faibles et sous irradiation. Nous avons procédé en même temps :

- à l'étude de la généralité de la méthode de modulation
- à son application au cas d'une relaxation à plusieurs constantes de temps
- à la recherche d'équations phénoménologiques qui rendent compte d'une évolution non exponentielle de l'aimantation macroscopique
- à la recherche d'une solution aux difficultés rencontrées jusqu'alors pour les fréquences de modulation faibles et élevées.

Nous avons ensuite tenté d'asseoir notre technique de mesure sur des bases solides à l'aide de vérifications par rapport à d'autres auteurs ou propres à la méthode.

Nous avons abordé ensuite les problèmes suivants :

1°) Variation du temps de relaxation avec la concentration : il s'agissait d'abord de dégager des résultats acquis une loi générale, puis de la vérifier sur de nouvelles expériences.

2°) Relaxation des transitions $\Delta M = 2$ et $\Delta M = 1$ de systèmes triplets dans deux cas particuliers :

- dans $MgO : Ni^{2+}$, il s'agissait de vérifier les prévisions théoriques sur l'écart à la loi en T^7 et les variations angulaires des temps de relaxation ;
- dans les triplets organiques, il s'agissait d'essayer d'identifier les processus de relaxation en étudiant, pour les deux transitions, l'influence de la concentration et de la deutériation.

Dans la présente thèse, nous aborderons successivement :

- au chapitre I : la théorie de la méthode de mesure
- au chapitre II : la description détaillée du spectromètre et ses applications
- au chapitre III : les vérifications expérimentales
- au chapitre IV : l'application à quelques problèmes de relaxation dans les sels de transition
- au chapitre V : l'application à quelques problèmes de relaxation dans les molécules phosphorescentes à l'état triplet.

REFERENCES

- (Bl-46) F. BLOCH, *Phys. Rev.*, 70, 460, (1946)
- (Ca-38) H.B.G. CASIMIR, F.K. Du PRE, *Physica*, 5, 507, (1938)
- (Da-58) C.F. DAVIS, M.P.W. STRANDBERG, R.L. KYHL, *Phys. Rev.*, 111, 1268 (1958)
- (Fe-70) G. FEHER, "Electron Paramagnetic Resonance with applications to selected problems of biology", "Les Houches lectures", 1969, Gordon and Breach, Sciences Publishers, New-York, (1970)
- (Go-36) C.J. GORTER, *Physica*, 3, 995, (1936)
- (Ha-50) E.L. HAHN, *Phys. Rev.*, 80, 580, (1950)
- (He-60) J. HERVE, J. PESCIA, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 255, 2926, (1960)
- (Ku-54) R. KUBO, K. TOMITA, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 888, (1954)
- (Or-61) R. ORBACH, *Proc. Roy. Soc.*, A 264, 458, (1961) ; A 264, 485, (1961)
- (Po-71) C.P. POOLE, H.A. FARACH, "Relaxation in Magnetic Resonance", Acad. Press, New-York, (1971)
- (Re-65) A.G. REDFIELD, *Phys. Rev.*, 98, 1787, (1955)
- (Sl-49) C.P. SLICHTER, E.M. PURCELL, *Phys. Rev.*, 76, 466, (1949)
- (St-69) R.J. STANDLEY, R.A. VAUGHAN, "Electron Spin Relaxation Phenomena in Solids", Hilger LTD, London, (1969)
- (Sw-72) H.M. SWARTZ, J.R. BOLTON, D.C. BORG, "Biological applications of electron spin resonance", Wiley Interscience, New-York, (1970)
- (Wa-32) I. WALLER, *Z. Phys.*, 79, 370, (1932)

- CHAPITRE I -

THEORIE DE LA METHODE DE MESURE

I - 1. PRINCIPE DE LA METHODE DE MODULATION d'HERVE et PESCIA

I - 2. THEORIE POUR UN ELARGISSEMENT HOMOGENE

A - Calcul du signal à partir des équations de BLOCH

B - Réseau de courbes $S(\chi)$ - Propriétés

C - Généralité de la méthode :

C_1 - Rappel de la méthode de saturation pulsée

C_2 - Comparaison avec la méthode de modulation

C_3 - Discussion :

1 - Cas de l'existence d'une température de spins

2 - Cas de l'inexistence d'une température de spins unique

I - 3. THEORIE POUR UN ELARGISSEMENT INHOMOGENE

A - Rappels théoriques

B - Influence de la diffusion spectrale

C - Calcul du signal dans la méthode de modulation et détermination du temps T_1

D - Conclusion

I - 4. THEORIE DANS LE CAS DE PLUSIEURS CONSTANTES DE RELAXATION SPIN-RESEAU

A - Relaxation pour un système de spins à plus de deux niveaux d'énergie

B - Rappel de la détermination des constantes de relaxation dans la méthode de saturation pulsée

C - Détermination des constantes de relaxation dans notre méthode

D - Equations phénoménologiques originales applicables au cas de plusieurs constantes de relaxation spin-réseau

I - 5. METHODES PRATIQUES DE DEPOUILLEMENT DES COURBES EXPERIMENTALES

A - Déterminations graphiques des temps de relaxation :

A_1 - Utilisation de la tangente à l'origine et l'asymptote

A_2 - Utilisation de la totalité de la courbe S ($\mathcal{S}$)

A_3 - Utilisation de la courbure de la courbe S ($\mathcal{S}$) : méthode de la droite

a) Rappel de l'expression générale du signal

b) Méthode de la droite

c) Généralisation

d) Discussion

e) Conclusion pratique sur la méthode de la droite dans le cas des raies homogènes

A_4 - Cas de plusieurs constantes de relaxation

A_5 - Conclusion pratique sur la détermination graphique des temps de relaxation

B - Calcul numérique de la courbe S (X).

I - 1. PRINCIPE DE LA METHODE DE MODULATION d'HERVE et PESCIA (He-60) (Pe-65)

Le champ hyperfréquence B_1 est modulé sinusoidalement en amplitude avec un taux de modulation constant à une pulsation variable Ω . L'aimantation macroscopique M d'un échantillon paramagnétique est, elle aussi, modulée à cette pulsation. Elle induit, dans une bobine captrice d'axe parallèle au champ statique B_0 , une force électromotrice $S(\Omega)$ proportionnelle aux variations d'amplitude de la composante M_z de l'aimantation. La figure (I-1) indique les positions respectives des champs, de la bobine et de l'échantillon. Aux pulsations faibles ($\Omega \leq 1/2T_1$) les variations de l'aimantation "suivent" Ω : la fonction de relaxation $S(\Omega)$, réponse du système de spins à une excitation sinusoidale, est linéaire. Aux pulsations élevées ($\Omega \gg 3/T_1$) la relaxation des spins vers les phonons limite les variations d'amplitude de l'aimantation. Aussi, après une zone de forte courbure, la courbe représentative de la fonction $S(\Omega)$ présente-t-elle une asymptote.

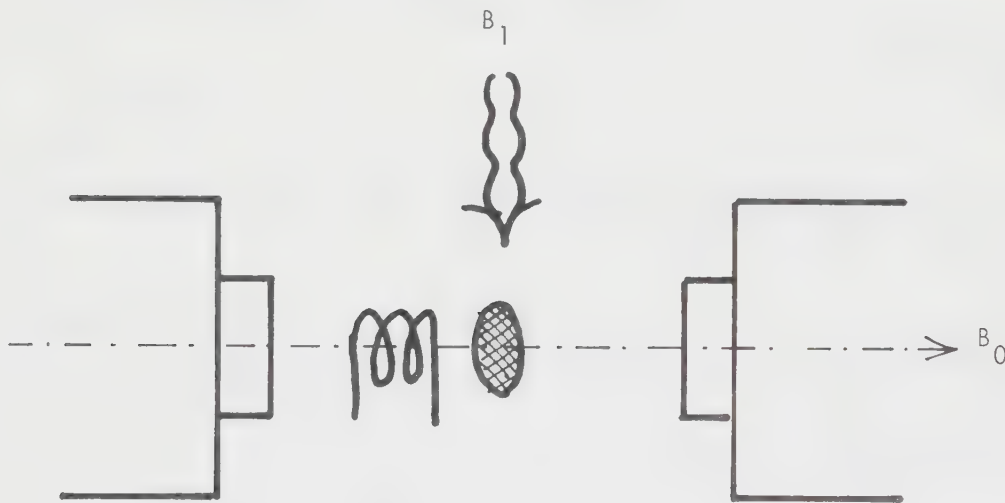


Fig. I-1. Positions respectives des champs magnétiques, de la bobine captrice et de l'échantillon paramagnétique.

L'étude de la fonction $S(\Omega)$ permet, à partir de divers procédés (Pe-65) (Pl-65) (Cl-67), d'obtenir la valeur du temps de relaxation spin-réseau T_1 . Cette méthode a été initialement imaginée par HERVE et PESCIA pour la mesure des temps de relaxation inférieurs à la microseconde. Elle s'applique sans difficulté aux temps supérieurs à 10^{-6} s et aux temps compris entre 10^{-6} s et 10^{-8} s. Une extension récente (Vi-73) permet

maintenant la mesure des temps T_1 inférieurs à 10^{-8} seconde.

Plusieurs théories de cette méthode de mesure ont été élaborées (He-60) (Ba-62) (He-62) (Pe-63) (Hu-68). La plupart, développées à partir des équations de BLOCH, semblent faire dépendre la détermination de T_1 de la validité de ces équations (St-69). D'autre part, les équations utilisées ne semblent pas pouvoir rendre compte des cas où la relaxation spin-réseau fait intervenir plusieurs temps de relaxation (Do-64) (Bo-67) (St-69).

Nous allons développer une théorie (Lo-72) qui permet de rattacher, par une transformation mathématique simple, la fonction $S(\Omega)$ à la fonction $\mathcal{S}(t)$ observée dans la méthode de saturation pulsée (St-69). Nous montrerons ainsi que notre méthode n'est pas conditionnée par les limites du modèle de BLOCH, et s'avère aussi générale que la méthode de saturation pulsée.

Nous distinguerons successivement le cas des élargissements homogènes et celui des élargissements inhomogènes (Po-63) (1).

Nous supposerons négligeable toute déformation parasite, c'est-à-dire due à des causes extérieures à l'échantillon.

Notre méthode, valable loin de la saturation, met en jeu la comparaison entre la vitesse de relaxation T_1^{-1} et la vitesse de modulation Ω . Elle n'utilise pas le phénomène de saturation au sens de la résonance magnétique.

L'étude de la réponse du système de spins à une variation de l'amplitude du champ hyperfréquence conduit ainsi à trois grandes classes de méthodes résonantes permettant l'étude de la relaxation spin-réseau :

(1) L'habitude s'est instaurée, depuis la publication originale de PORTIS, de parler d'élargissement homogène et inhomogène, traductions directes de homogeneous et inhomogeneous. Le terme inhomogène choque les puristes et certains d'entre nous ont eu des difficultés avec les éditeurs qui remplacent systématiquement dans les publications inhomogène par hétérogène.

1) l'augmentation progressive de l'amplitude :

méthode de saturation continue (Bl-48)

2) l'augmentation rapide de l'amplitude :

méthodes de saturation pulsée (Gi-58) (Bo-59) (Sc-62)
et méthodes des échos de spins (Bo-59) (Mi-61)

3) la modulation sinusoïdale de l'amplitude :

méthode de modulation d'Hervé et Pescia (He-60).

1 - 2. THEORIE POUR UN ELARGISSEMENT HOMOGENE

A - CALCUL DU SIGNAL A PARTIR DES EQUATIONS DE BLOCH

Le modèle de Bloch rend compte de l'évolution de l'aimantation macroscopique en présence du champ Zeeman B_0 et du champ hyperfréquence B_1 . Dans le trièdre tournant, ce modèle se traduit par l'équation vectorielle (Ab-61) :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \wedge \vec{B}_{eff}) - \frac{M_z - M_0}{T_2} \vec{k} - \frac{M_x \vec{i} + M_y \vec{j}}{T_2} \quad (1-1)$$

où la notation B_{eff} désigne le champ efficace

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$$

L'équation (1-1) est équivalente au système d'équations classiques (Pe-64)

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} + \frac{u}{T_2} + (\delta\omega)v &= 0 \\ \frac{dv}{dt} + \frac{v}{T_2} - (\delta\omega)u &= -\gamma B_1 M_z \\ \frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z}{T_1} - \gamma B_1 v &= -\frac{M_0}{T_1} \end{aligned} \quad (1-2)$$

On sait résoudre ce système dans le cas d'un champ hyperfréquence modulé en amplitude, d'équation :

$$B_1 (1 + m \exp j\Omega t) \quad (1-3)$$

où m désigne le taux de modulation de l'onde.

Posons à cet effet :

$$u = u_0 + \theta \exp j\Omega t$$

$$v = v_0 + \eta \exp j\Omega t$$

$$M_z = (M_z)_0 + \varepsilon \exp j\Omega t$$

où u_0 , v_0 , $(M_z)_0$ désignent les solutions du système (I-2) en régime permanent. On peut alors exprimer l'amplitude complexe ε en fonction des différents paramètres T_1 , T_2 , m , $\delta\omega$, B_1 , γ et M_0 . Le signal détecté $S(\Omega)$ étant proportionnel aux variations de (dM_z/dt) , on en déduit, à la résonance ($\delta\omega = 0$) et en l'absence de saturation ($\alpha = \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$) :

$$S(\Omega) = \Omega |\varepsilon| \quad (I-4)$$

L'équation du signal peut être écrite en coordonnées réduites, indépendantes de la valeur de T_1 . On pose :

$$X = \Omega T_1 \quad p = T_2 / T_1 \quad S(X) = S(\Omega) / S_0$$

L'équation (I-4) devient :

$$S(X) = X \left(1 + \frac{p^2 X^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} (1 + X^2)^{-\frac{1}{2}} (1 + p^2 X^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (I-5)$$

B - RESEAU DE COURBES $S(X)$ - Propriétés caractéristiques

Nous avons construit le réseau des courbes $S(X)$ à partir des tableaux numériques fournis par l'ordinateur IBM de l'Institut de Calcul Numérique de l'Université Paul Sabatier. Le réseau a été établi pour différentes valeurs du paramètre p , du facteur de saturation $\alpha = \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2$ et pour $X < 10$. La figure (I-2) montre les courbes $S(X)$ obtenues pour les valeurs 0, 2; 1 et 0 du paramètre p .

Ces courbes présentent une asymptote horizontale d'équation $S = 1$ ($p = 0$) ou $S = \frac{1}{2}$ ($p \neq 0$). La tangente à l'origine, de pente l'unité, coupe cette asymptote au point d'abscisse :

$$X = \Omega T_1 = 1 \quad (p = 0) \quad (I-6)$$

et

$$X = \Omega T_1 = \frac{1}{2} \quad (p \neq 0)$$

La figure (I-3) indique les courbes représentatives de l'abscisse $X_m(p)$ du maximum $S_m(p)$ de la courbe $S(X)$.

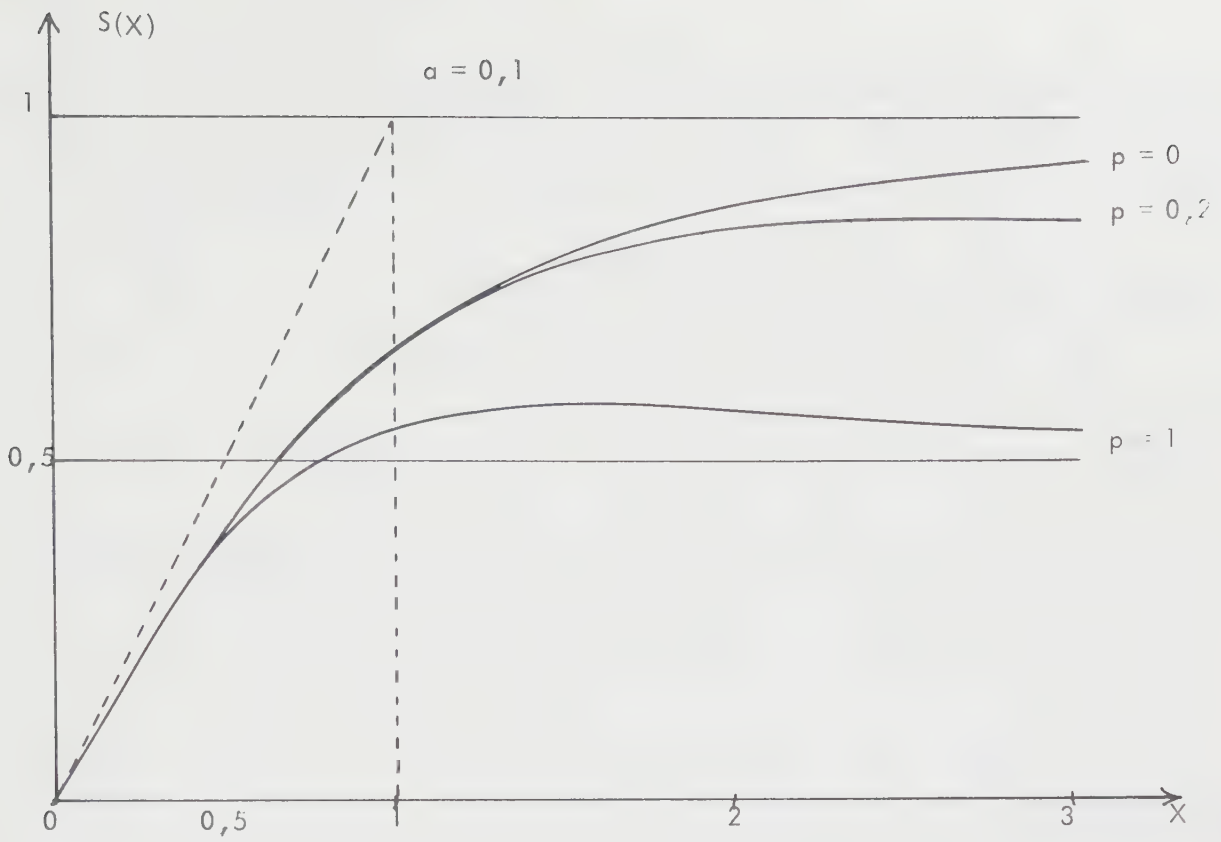


Fig. 1-2. Courbes théoriques $S(X)$ pour diverses valeurs du paramètre p .

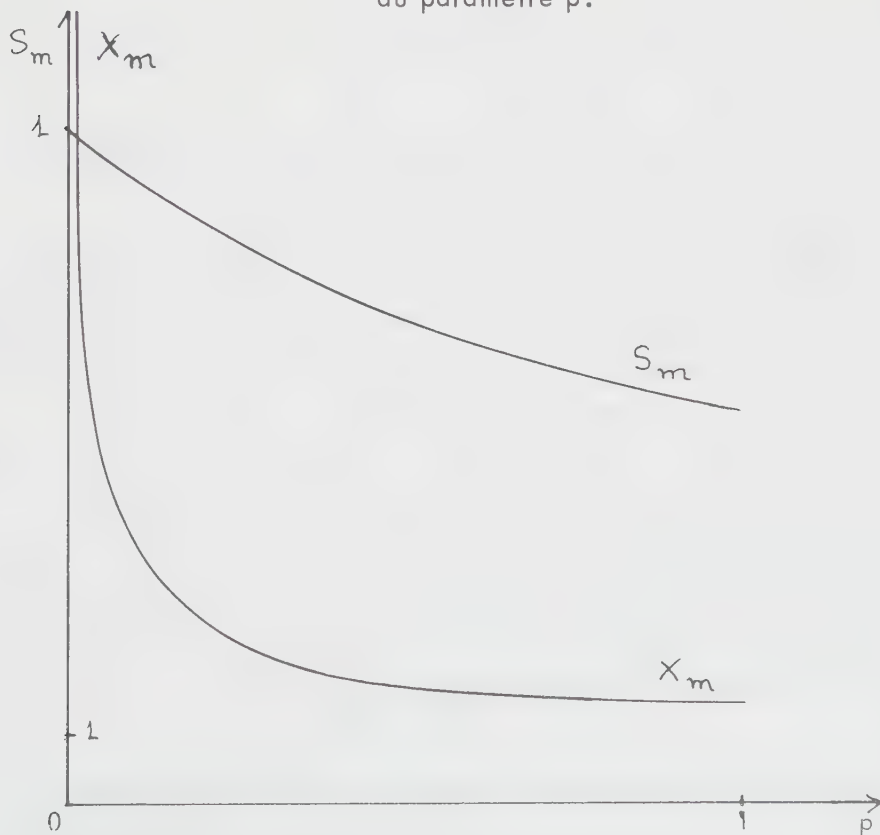


Fig. 1-3. Courbes représentatives des fonctions $S_m(p)$ et $X_m(p)$

Le double changement de variables

$$u = X^{-2} = (\Omega T_1)^{-2} \quad \text{et} \quad z = S^{-2}$$

permet d'écrire l'équation générale du signal $S(X)$ sous la forme simplifiée $z(u)$:

$$z(u) = (1+u) \left(u + \rho^2\right) \left(u + \frac{\rho^2}{4}\right)^{-1} \quad (1-7)$$

Les courbes $z(u)$ présentent une asymptote oblique d'équation

$$\begin{aligned} z &= u + \frac{1}{2} \\ u &= 1 + \frac{3\rho^2}{4} \end{aligned} \quad (1-8)$$

avec

Les mesures permettent de construire les courbes $S(\Omega)$ ou $z(\Omega^2)$. Nous verrons au paragraphe 1-5. comment les équations (1-6) et (1-8) conduisent à des méthodes pratiques de dépouillement des courbes expérimentales $S(\Omega)$ ou $z(\Omega^2)$.

C - GENERALITE DE LA METHODE

Nous allons voir que la méthode de modulation possède une grande généralité comparable à celle de la méthode de saturation pulsée.

C₁ - Rappel de la méthode de saturation pulsée :

Envisageons le cas simple d'un système de spins à deux niveaux d'énergie pour lequel la relaxation spin-réseau se caractérise par une seule constante de temps T_1 et supposons la raie homogène. On démontre que l'équation d'évolution de la différence $n(t)$ des populations des niveaux est de la forme :

$$n(t) \propto \left(1 - \exp - \frac{t}{T_1}\right) \quad (1-9)$$

Pour le faible champ hyperfréquence succédant à l'impulsion, la tension aux bornes du détecteur à cristal reste proportionnelle à $n(t)$ (Ja-68). Ainsi, la composante M_z de l'aimantation parallèle au champ statique, évolue-t-elle selon la loi décrite par l'équation (1-9). La figure (1-4) rappelle le principe de la détermination de T_1 dans cette méthode.

La méthode de saturation pulsée ne fait intervenir ni le modèle phénoménologique de BLOCH ni la probabilité de transition induite par le champ hyperfréquence. Elle interroge le système de spins sur l'évolution de la composante longitudinale de

l'aimantation et s'applique quel que soit le rapport T_2 / T_1 chaque fois que l'évolution de la composante M_z suit une équation du type (I-9). Ainsi cette méthode est-elle indépendante de tout modèle.

Elle peut se généraliser au cas où la relaxation met en jeu plusieurs constantes de temps.

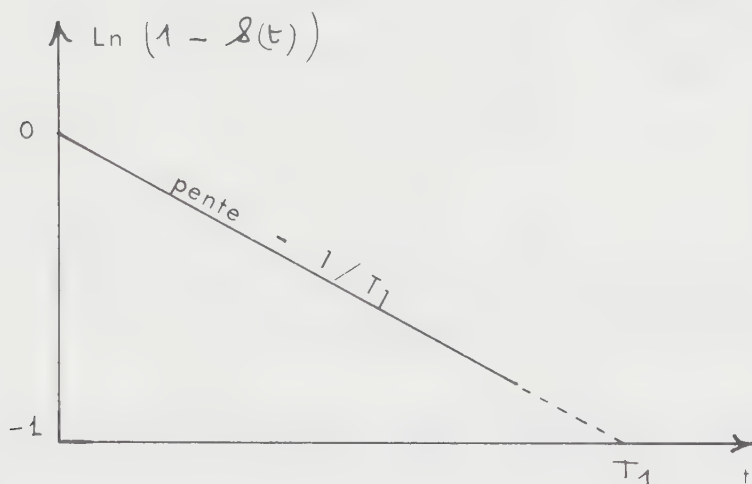


Fig. I-4. Détermination du temps T_1 dans la méthode de saturation pulsée

C₂ - Comparaison avec la méthode de modulation :

Considérons la réponse $M_z(t)$ du système de spins à une excitation localisée de champ hyperfréquence du type :

$$B_1 = \begin{cases} B_1 & \text{pour } t \leq 0 \\ 0 & \text{pour } t > 0 \end{cases}$$

On peut écrire :

$$M_z(t) = B_1^2 S(t) \quad (I-10)$$

avec, dans le cas $T_1 \gg T_2$:

$$S(t) = \begin{cases} 0 & t \leq 0 \\ (1 - \exp(-\frac{t}{T_1})) & t > 0 \end{cases}$$

Considérons maintenant la réponse du système de spins à une excitation dépendant du temps, $B_1(t)$

Dans le domaine linéaire, la réponse aura la forme (1) :

$$M_z(t) = - \int_0^{\infty} d\tau \frac{d\mathcal{J}(\tau)}{d\tau} \mathcal{B}_1^2(t-\tau) \quad (1-11)$$

Envisageons enfin le cas où l'excitation correspond à une modulation en amplitude du champ hyperfréquence :

$$B_1(1 + m \cos \Omega t)$$

où m désigne le taux de modulation. Pour $m \ll 1$ on peut écrire :

$$\mathcal{B}_1^2(t) \sim 2m B_1^2 \cos \Omega t$$

et la réponse du système des spins devient d'après (1-11) :

$$M_z(t) \propto - \int_0^{\infty} d\tau \frac{d\mathcal{J}(\tau)}{d\tau} \cos \Omega(t-\tau) \quad (1-12)$$

En utilisant les notations imaginaires, on peut écrire plus simplement (Lo-71) :

$$M_z(t) \propto \mathcal{R}[\Phi(\Omega) \exp j\Omega t] \quad (1-13)$$

où

$$\Phi(\Omega) = - \int_0^{\infty} \frac{d\mathcal{J}(\tau)}{d\tau} \exp(-j\Omega \tau) d\tau$$

Dans la méthode d'HERVE et PESCIA on détecte les variations de $|dM_z/dt|$ et la réponse $S(\Omega)$ du système de spins peut être mise sous la forme :

$$S(\Omega) \propto \left| \Omega \int_0^{\infty} \frac{d\mathcal{J}(t)}{dt} \exp(-i\Omega t) dt \right| \quad (1-14)$$

Le signal de résonance $S(\Omega)$ se déduit donc du signal $\mathcal{J}(t)$ par une transformation du type CARSON-LAPLACE (An-65).

(1) D'une manière analogue, dans le cas d'une impulsion du champ statique, la réponse du système de spins s'écrit (Ca-64)

$$M_z(t) = h \varphi(t)$$

et la réponse à une excitation $h(t)$ se met sous la forme

$$M_z(t) = - \int_0^{\infty} d\tau \frac{d\varphi(\tau)}{d\tau} h(t-\tau)$$

Les deux méthodes apparaissent donc comme équivalentes puisqu'elles tirent la même information sur le système de spins, l'une par une perturbation en "tout ou rien", l'autre par une perturbation sinusoïdale. On peut, en effet, d'après les propriétés de la transformation de FOURIER (Ca-64) (Al-71) (Lo-71), remplacer l'excitation impulsionnelle par une excitation sinusoïdale. Le temps T_1 est obtenu à partir de la courbe de recroissance du signal $\rho(t)$, dans le premier cas, et à partir de la courbe représentative du signal $S(\Omega)$, dans le second cas. Du point de vue pratique, ces deux méthodes peuvent être considérées comme complémentaires, puisque la méthode de saturation pulsée est particulièrement adaptée à la mesure des temps T_1 supérieurs à 10^{-6} s alors que notre méthode s'impose pour les T_1 inférieurs à la microseconde.

C₃ - Discussion :

1 - Cas où la relaxation peut être décrite par une température de spin :

Considérons l'évolution vers l'équilibre thermique d'un système de spins avec le réseau, après l'impulsion qui sature la raie. S'il s'agit d'une impulsion de 180° (en reprenant l'appellation d'ABRAGAM (Ab-61)), l'aimantation transversale est nulle et on peut décrire le comportement du système par les populations de ses niveaux. L'évolution de la composante M_z s'effectue, quelle que soit la valeur de T_2 par rapport à T_1 , selon la loi décrite par l'équation

$$M_z \propto \left(1 - 2 \exp - \frac{t}{T_1}\right) \quad (1-15)$$

S'il s'agit d'une impulsion de 90° , l'aimantation transversale est différente de zéro et il devient nécessaire de supposer $T_1 \gg T_2$. La notion de température de spin T_S (dans le trièdre fixe (Ca-38) ou dans le trièdre tournant (Re-62)) permet alors de décrire simplement le phénomène de relaxation (dans le cas important pour les solides à basse température, l'évolution du système de spins vers un équilibre interne caractérisé par la température T_S n'a aucune raison d'être exponentielle) ; la définition du temps T_2 devient qualitative (Ab-61). L'évolution de la composante M_z s'effectue selon la loi décrite par l'équation (1-9) que nous rappelons

$$M_z \propto \left(1 - \exp - \frac{t}{T_1}\right) \quad (1-9)$$

La relation (1-14) appliquée aux équations (1-9) et (1-15) fournit l'expression du signal $S(\Omega)$:

$$S(\Omega) \propto \Omega (1 + \Omega^2 T_1^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (1-16)$$

ou encore

$$\gamma = 1 + u \quad (1-17)$$

quand on utilise le changement de variables introduit ci-dessus :

$$u = (\Omega T_1)^{-2} \quad \gamma = S^{-2}$$

Ainsi, chaque fois que la relaxation peut être décrite par une température de spin unique, le signal de résonance mesuré dans la méthode de modulation peut s'écrire sous les formes équivalentes (1-16) et (1-17). La méthode de modulation, semble donc, comme la méthode de saturation pulsée, indépendante du modèle classique de Bloch.

2 - Cas où la relaxation ne peut être décrite par une température de spins unique :

Il s'agit des cas $T_1 > T_2$, $T_1 \approx T_2$ et $T_1 = T_2$; l'aimantation présente alors une composante transversale. La notion de température de spins devient plus délicate. Il faudrait, pour pouvoir appliquer la relation (1-7) et obtenir $S(\Omega)$, connaître l'équation exacte de la courbe de recroissance depuis la fin de l'impulsion qui sature la raie. Il apparaît là une difficulté mathématique que nous n'avons pas encore résolue. Cependant, il est probable que si la méthode de modulation est indépendante du modèle de Bloch dans le cas $T_1 \gg T_2$, elle le sera également dans les autres cas, car la méthode met principalement en jeu la hauteur de la raie (fonction de M_z) et non sa largeur (fonction des composantes transversales M_x et M_y).

Dans le cas des systèmes à plus de deux niveaux d'énergie ou présentant des processus qui altèrent l'évolution exponentielle de M_z , on se trouve dans le cas $T_1 > T_2$. L'équation de la courbe de recroissance présente alors plusieurs constantes de temps. Nous montrerons qu'il est encore possible de calculer $S(\Omega)$ et d'en déduire les valeurs des constantes de temps, d'une manière similaire à celle utilisée dans la méthode de saturation pulsée.

I - 3. THEORIE POUR UN ELARGISSEMENT INHOMOGENE

A - RAPPELS THEORIQUES

Plusieurs études théoriques ont été consacrées à l'étude des raies dont l'élargissement est du type inhomogène (Po-53) (Ca-59) (Th-62) (Co-69). Rappelons que l'élargissement présente ce caractère lorsqu'il est dû à des causes extérieures au système de spins (spins de nature différente, interaction spin-réseau, inhomogénéité du champ ZEEMAN, interaction hyperfine non résolue, imperfections cristallines). La courbe de résonance est l'image de la distribution des fréquences de LARMOR électroniques du système de spins ; les spins qui ont la même fréquence de LARMOR, constituent un paquet de spins. Chaque paquet forme un système thermodynamique indépendant, présentant une raie de résonance homogène dont la relaxation peut être décrite à l'aide des deux paramètres T_1 et T_2 avec $T_2 \approx \frac{2}{\gamma \Delta B}$, ΔB désignant la largeur à mi-hauteur.

Mis à part les cas où la structure hyperfine est résolue, le champ local prend une suite continue de valeurs et la raie apparaît comme la superposition des raies créées par chacun des paquets de spins. En fait, les spins des différents paquets interagissent entre eux (par relaxation croisée, par exemple) et aucune raie n'est complètement inhomogène.

Par analogie avec la raie relative à un paquet de spins, posons $T_2^* = \frac{2}{\gamma \Delta B^*}$ où ΔB^* désigne la largeur à mi-hauteur de la raie globale. Le paramètre d'inhomogénéité $\alpha = T_2^*/T_2$ permet une classification des raies inhomogènes et une évaluation grossière du nombre de paquets :

- $\alpha = 1$ raie homogène (1 seul paquet de spins)
- $\alpha \approx 0$ raie très inhomogène (un grand nombre de paquets de spins)
- $0 < \alpha < 1$ raie inhomogène (nombre fini de paquets de spins).

On peut distinguer deux grandes catégories de raies inhomogènes :

a) les raies inhomogènes sans singularités : les causes d'élargissement ne font pas apparaître de structure dans la raie (interaction spin-spin, relaxation croisée). La figure (I-5) indique les formes de raie relatives à un paquet et à l'enveloppe de l'ensemble des paquets. On suppose habituellement que chaque composante présente un élargissement homogène de type Lorentzien et que la fonction de forme G de l'enveloppe est

gaussienne. L'amplitude de chaque composante s'écrit :

$$g(\omega - \omega') \delta(\omega' - \omega_0)$$

La fonction de forme de la raie a pour expression la convolution :

$$G^* g = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega - \omega') \delta(\omega' - \omega_0) d\omega' \quad (I-18)$$

On admet alors que les paquets n'interagissent pas entre eux et que la diffusion de spin est extrêmement lente devant la relaxation (Al-67) (Ma-72)

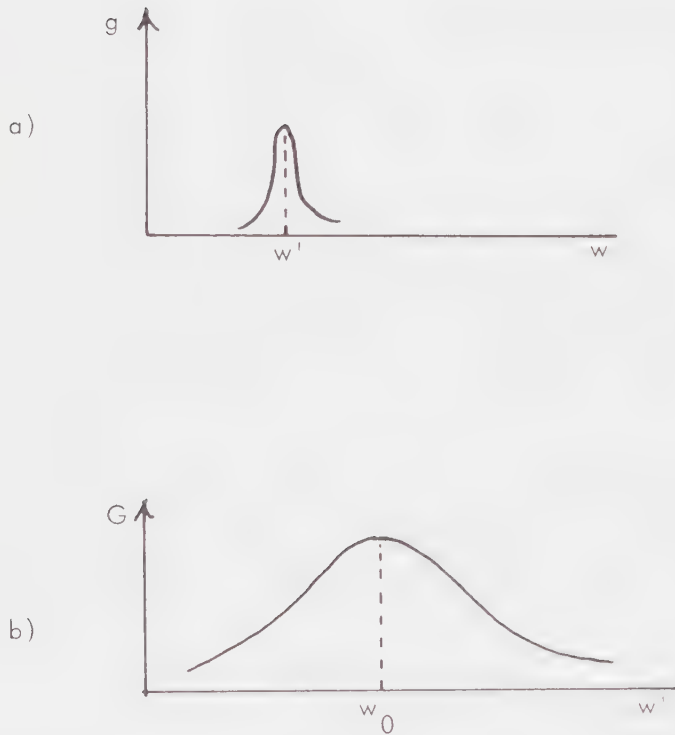


Fig. I-5. a) fonction de forme $g(\omega - \omega')$ d'un paquet
b) fonction de forme $G(\omega' - \omega_0)$ de l'enveloppe

Dans le cas d'un nombre limité de composantes l'intégrale peut-être remplacée par une sommation (Po-71). Pour ce type de raie, il devient alors possible de calculer le signal obtenu dans les différentes méthodes de mesure ; nous développerons un tel calcul dans le cas de la méthode de modulation au paragraphe 1-3. C.

ℳ) les raies inhomogènes avec singularités : certains processus d'élargissement (orientations aléatoires dans le champ magnétique, interaction hyperfine non résolue) peuvent faire apparaître des singularités de fonction de forme $S_i(\omega)$. La figure (1-6) indique un type de raie présentant plusieurs singularités. Les singularités qui apparaissent dans les spectres peuvent être classées en quatre types (Co-69) (figure 1-7). Nous donnons ci-dessous les équations des fonctions de forme correspondantes :

$$S_1) \text{ la "marche montante" : } S(\omega - \omega_i) = c_i \theta(\omega - \omega_i)$$

ω_i désigne la fréquence de résonance choisie comme origine pour la singularité étudiée ; la fonction θ a pour dérivée la fonction δ (Me-65)

$$S_2) \text{ la "marche descendante" : } S(\omega - \omega_i) = -c_i \theta(\omega - \omega_i)$$

$$S_3) \text{ le "pic logarithmique" : } S(\omega - \omega_i) \propto -\ln |\omega - \omega_i|$$

$$S_4) \text{ la "rampe montante" (ou descendante) :}$$

$$S(\omega - \omega_i) \propto \pm \theta(\omega - \omega_i)(\omega - \omega_i)^{-\frac{1}{2}}$$

Quand on suppose les processus d'élargissement indépendants (la diffusion spectrale à l'intérieur de la raie globale doit être en particulier négligée), la fonction de forme de la raie, au voisinage de la singularité, s'écrit sous la forme d'une double convolution :

$$S_i^* G^* g \quad (1-19)$$

g désigne la fonction de forme d'un paquet appartenant à une raie (de fonction de forme G) considérée elle-même comme faisant partie de la singularité étudiée (de fonction de forme S_i).

MARUANI a pu calculer la réponse du système de spins, pour des singularités des types S_1 , S_2 et S_3 dans la méthode de saturation continue (Ma-72) avec les hypothèses suivantes :

- 1 - les raies des différentes singularités ne se recouvrent pas
- 2 - l'élargissement homogène d'un paquet est de type lorentzien
- 3 - la fonction de forme inhomogène G est gaussienne
- 4 - quand le système de spins possède plus de deux niveaux non équidistants, il doit être de l'un des deux types suivants :

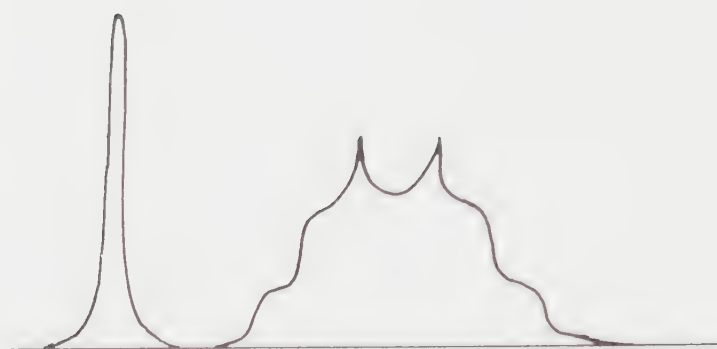


Fig. 1-6. Spectre d'absorption du naphthalène dans le méthyltétrahydrofuran à 77°K

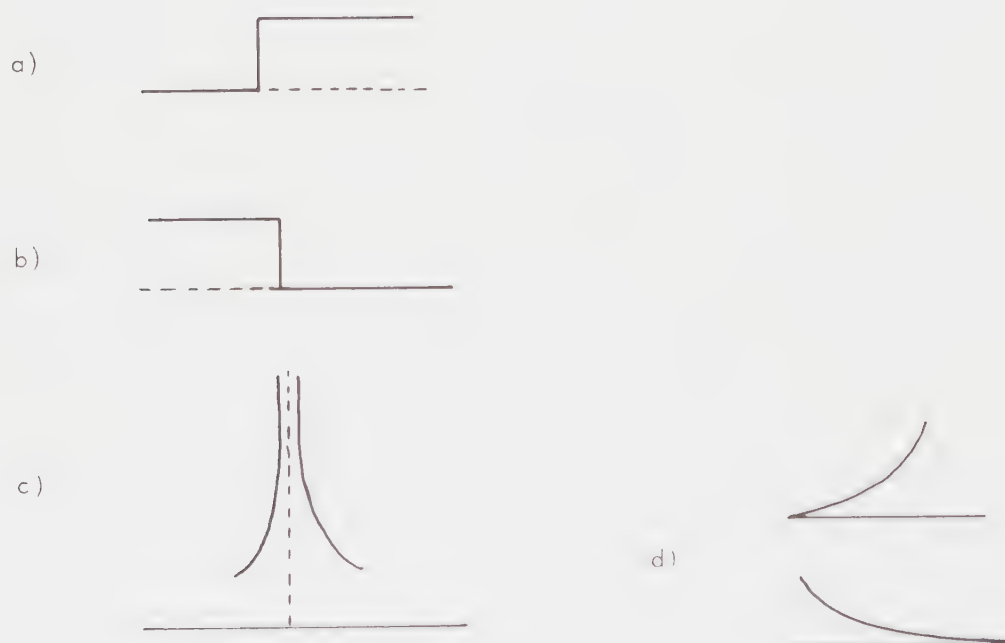


Fig. 1-7. Les différents types de singularités théoriques

- a) marche montante
- b) marche descendante
- c) pic logarithmique
- d) rampe montante (ou descendante)

type A : chaque raie est due à une paire de niveaux seulement ; le temps T_1 caractérise alors la paire de niveaux

type B : les populations suivent une distribution de BOLTZMAN grâce aux interactions entre les spins (relaxation spin-spin, relaxation croisée, ...). Cela implique l'existence d'une température de spins.

B - INFLUENCE DE LA DIFFUSION SPECTRALE

La diffusion spectrale intervient quand l'énergie absorbée est redistribuée plus ou moins rapidement à l'ensemble de tous les spins (Da-71). Elle s'effectue par des changements d'orientation des spins ("mutual flips") (Mi-61) sous l'influence des fluctuations du champ local. La diffusion spectrale ne dépend pas de la température quand ces fluctuations sont dues à l'interaction dipolaire ("spin-spin flips") ; elle en dépend lorsque les fluctuations font intervenir l'interaction spin-réseau ("spin-lattice flips") (Mi-61) (He-56). Les changements d'orientation des spins correspondent en général au processus de relaxation croisée à l'intérieur de la raie (Bl-59) (Kl-62) (Da-71) (Da-72) (Ma-72). D'autres processus peuvent cependant intervenir ; dans les ions de transition : interaction d'échange, interaction quadrupolaire, effets nucléaires (Mi-61) ; dans les molécules organiques : rotation du groupement méthyl (Da-72), réorientation moléculaire par inversion dynamique de cycles aliphatiques, (Da-72).

En général, le phénomène de diffusion spectrale, caractérisé par le temps de diffusion spectrale T_D , contribue à l'évolution de la composante longitudinale de l'aimantation (M_z) en même temps que la relaxation spins-phonons. Des précautions doivent être prises dans chaque mesure afin que le temps déterminé soit représentatif de la relaxation spin-réseau (St-69) (Mi-61). Le temps mesuré, appelé "temps de relaxation effectif" et noté $(T_1)_{\text{eff}}$, dépend a priori de T_D et de T_1 . La comparaison entre la vitesse de diffusion spectrale T_D^{-1} et la vitesse de relaxation T_1^{-1} permet de distinguer les trois cas importants suivants :

1°) $T_D^{-1} \gg T_1^{-1}$: les paquets de spins sont fortement couplés et la redistribution de l'énergie est très rapide. La raie se sature en totalité, en conservant sa forme. Ce comportement ressemble à celui d'un élargissement homogène. La recroissance du signal s'effectue selon l'équation du type (I-9):

$$1 - \exp(-t / (T_1)_{\text{eff}})$$

2°) $T_D^{-1} \ll T_1^{-1}$: la vitesse de diffusion spectrale est très lente et chaque paquet peut être saturé séparément. Un trou se forme dans la raie ("to burn a hole") (Fe-59) (Go-58) (Bl-48) (St-69). Il correspond à la saturation du sous-ensemble de spins dont la fréquence de LARMOR est égale à celle du champ hyperfréquence. La raie de résonance du sous-ensemble est une raie homogène ou une raie inhomogène du type précédent. Dans les deux cas, la recroissance du signal suit l'équation (I-9).

3°) T_D^{-1} est comparable à T_1^{-1} : la diffusion spectrale affecte l'évolution de l'aimantation longitudinale. L'étude de la courbe de recroissance du signal et la détermination de T_1 deviennent très complexes. Pour une raie inhomogène, supposée d'intensité constante sur sa largeur et présentant un grand nombre de composantes (Da-71), l'équation du signal est :

$$A(t) \exp \left[-t \left\{ \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_D} \right\} \right] \quad (I-20)$$

avec

$$\frac{1}{T_D} = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x) dx$$

et

$$x = \omega - \omega_0$$

(ω_0 correspond au centre de la raie et ω repère un paquet de spins). La diffusion spectrale est caractérisée par les paramètres T_D et $W(x)$. Les courbes expérimentales et leurs transformées de FOURIER permettent de calculer T_D et $W(x)$. Le temps T_1 peut-être déterminé après "blocage" de la relaxation croisée (ceci peut se réaliser par un balayage rapide de la raie pendant l'impulsion de saturation).

Dans les molécules organiques, la diffusion spectrale a été envisagée pour les radicaux (Da-72) et pour les triplets (Va-73). A haute température ($T > 70^\circ\text{K}$), la diffusion spectrale peut être négligée : $T_D^{-1} < T_1^{-1}$. Aux températures intermédiaires ($10 < T < 70^\circ\text{K}$; $T_1^{-1} \ll T_D^{-1}$) et basses ($T < 10^\circ\text{K}$; $T_1^{-1} \ll T_D^{-1}$) le temps mesuré dépend, a priori, de T_1 et de T_D . Il est déterminé, après "blocage" de la relaxation croisée, par saturation pulsée ; il correspond à la fin de la courbe de recroissance. Les échos de spins permettent d'éliminer l'influence éventuelle de la diffusion spectrale (Va-73).

Pour les triplets organiques dans une matrice vitreuse, l'étude de la saturation des raies $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$ ont permis d'attribuer à chaque singularité stationnaire un caractère inhomogène peu accentué (Ko-69) (Gr-73) (Lo-73). On peut ainsi rattacher leur relaxation à celle des raies où la vitesse de diffusion spectrale est grande devant la vitesse de relaxation.

Il est préférable de faire, beaucoup plus simplement, l'hypothèse d'un élargissement homogène.

C - CALCUL DU SIGNAL DE RESONANCE DANS LA METHODE DE MODULATION (Pe-63) (Pe-65)

Considérons une raie de résonance présentant un élargissement inhomogène sans singularités et supposons les différents élargissements indépendants (Pe-65) (Al-67) (Ma-72). Le calcul du signal s'effectue par application de l'équation (I-10) à un paquet. Une justification expérimentale a été tirée de la relaxation de charbons "normaux" Faulquemont (Pe-63). Le signal dû à l'ensemble des paquets s'écrit (Pe-65) :

$$S(\Omega, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{S}[\Omega, (\omega - \omega_0)] g(\omega_0) d\omega_0 \quad (I-21)$$

où $\mathcal{S}$ désigne le signal dû à un paquet de spins.

α) Signal en coordonnées réduites :

La condition $T_2^* \ll T_2$ permet de considérer sensiblement le facteur $g(\omega_0)$ comme une constante désignant la pulsation du champ hyperfréquence. L'équation (I-21) devient :

$$S(\Omega, \omega) \approx g(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{S}[\Omega, (\omega - \omega_0)] d\omega_0 \quad (I-22)$$

La méthode des résidus (Pe-63) fournit :

$$S(\Omega, \omega) \propto g(\omega) F(\Omega)$$

En coordonnées réduites X et p , le signal mesuré est proportionnel à d'expression : (1)

$$|F(X)| = \left| \frac{jX(1+jp\frac{X}{2})}{a(1+jpX) + (1+jX)[2jpX - a - p^2X^2]} \cdot \left\{ \frac{-a+jpX}{(1+a)^{1/2}} + \frac{a-pX^2+jpX}{\left[a \frac{1+jX}{1+jpX} + (1+jX)^2 \right]^{1/2}} \right\} \right| \quad (1-23)$$

Nous donnons ci-dessous les expressions intervenant dans le calcul de $|F(X)|^2$ à l'ordinateur. Elles ont permis d'établir le programme de calcul (cf. Tableau I) :

$$|f(X)|^2 = |A|^2 \cdot |B|^2$$

$$|A|^2 = \frac{\beta}{4 \left| \alpha^2 + \beta(\beta - 4 + p^2) + 2\alpha(2p - \beta + 4) \right|}$$

$$\alpha = a(p-1) \quad \beta = 4 + p^2X^2$$

$$|B|^2 = E^2 + F^2 + \frac{G^2 + H^2}{(R^2 + S^2)^{1/2}} + 2 \frac{(\cos \frac{\theta}{2})(EG + FH) - (\sin \frac{\theta}{2})(FG - EH)}{(R^2 + S^2)^{1/4}}$$

$$E = \frac{-a}{(1+a)^{1/2}}$$

$$F = \frac{pX}{(1+a)^{1/2}}$$

$$G = (1 + p^2X^2)^{1/2} (a - pX^2)$$

$$H = (1 + p^2X^2)^{1/2} pX$$

(1) Le paramètre a s'écrit

$$\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2$$

$$R = a + 1 + x^2 (ap + p^2 - 1 - p^2 x^2)$$

$$S = x (a - ap + 2 + 2 p^2 x^2)$$

$$\tan \theta = S/R \quad \cos \theta = R (R^2 + S^2)^{-\frac{1}{2}}$$

(3) Détermination du temps T_1 :

La figure (I-8) représente la courbe $|F(x)|$ pour

$$a = 0,1 \quad ; \quad 0,01 \quad ; \quad 0,01 \quad \quad p = 0 \text{ à } 1 \quad \quad x \quad 4$$

La tangente à l'origine coupe l'asymptote au point d'abscisse :

$$X = \Omega T_1 = (1 + \sqrt{1+a}) \frac{a+1}{a+2}$$

Il devient alors possible de déterminer le temps T_1 (Pe-65). Dans nos expériences, le facteur de saturation étant faible, $|F(x)|$ se simplifie et s'écrit :

$$|F(x)| \propto x (1 + x^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (I-24)$$

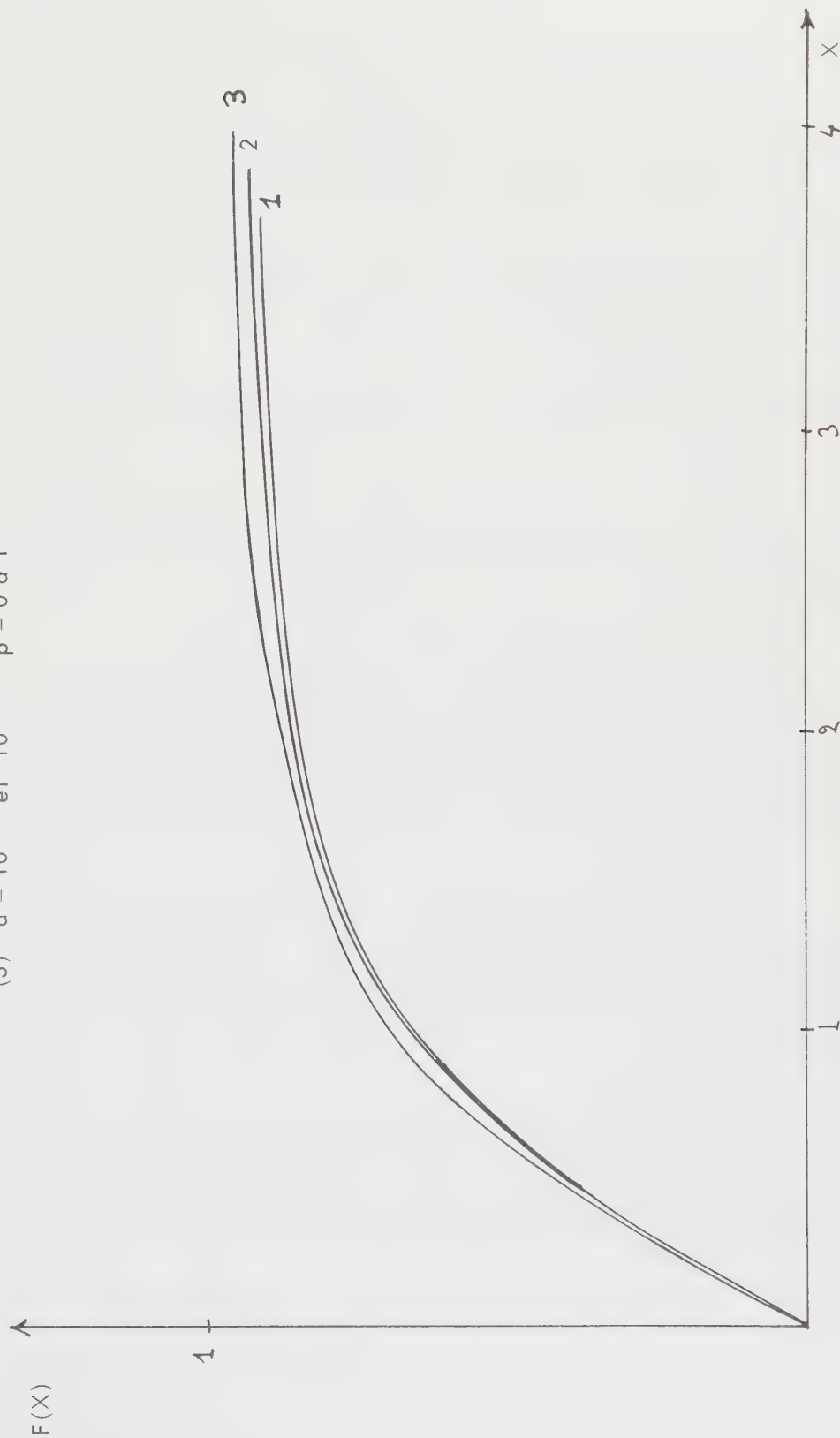
On retrouve l'expression du signal dans le cas des raies homogènes pour $T_1 \gg T_2$.

D - CONCLUSION

Dans les différentes méthodes de mesure, le temps de relaxation effectif est d'autant plus voisin du temps de relaxation spin-réseau qu'il ne dépend pas des conditions expérimentales (St-69) (Mi-61) (Da-71). En pratique, nous procéderons ainsi : le temps de relaxation sera mesuré en appliquant les résultats du paragraphe précédent. Si le temps obtenu est indépendant des conditions expérimentales il représente T_1 ; dans le cas contraire, il représente $(T_1)_{\text{eff}}$.

Fig. 1-8. Courbe représentative du signal $F(X)$ dans le cas inhomogène pour

- (1) $\alpha = 10^{-1}$ $p = 0 \text{ à } 0,4$
 (2) $\alpha = 10^{-1}$ $p = 0,8 \text{ à } 1$
 (3) $\alpha = 10^{-2}$ et 10^{-3} $p = 0 \text{ à } 1$



I - 4. THEORIE DANS LE CAS DE PLUSIEURS CONSTANTES DE RELAXATION SPIN - RESEAU

A - RELAXATION POUR UN SYSTEME DE SPINS A PLUS DE DEUX NIVEAUX D'ENERGIE

Considérons le système à trois niveaux d'énergie ($S = 1$) d'un triplet ionique (Le-67) (Ku-68) (Sm-69) ou d'un triplet métastable organique (Hu-61) (Sc-72) (Si-72) pour une concentration de spins assez faible. Même en l'absence de relaxation croisée, la théorie et l'expérience montrent que la courbe de recroissance du signal de résonance fait intervenir deux constantes de temps, selon la loi :

$$S(t) \propto 1 - A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (I-25)$$

Les vitesses de relaxation τ_1^{-1} et τ_2^{-1} s'expriment à partir des probabilités de transition par unité de temps dues à l'interaction spins-phonons W_1 et W_2 . Dans le cas d'un triplet ionique, on verra au chapitre V que (Le-67) (Sm-69) :

$$\tau_1^{-1} = W_1 + 2W_2 \quad \text{et} \quad \tau_2^{-1} = 3W_1 \quad (I-26)$$

Ces constantes de temps présentent une dépendance vis à vis de la température et apparaissent ainsi comme de véritables constantes de relaxation spin-réseau (Bo-67) (St-69) (Bo-70).

Dans le cas d'un système à quatre niveaux d'énergie, trois constantes de temps sont théoriquement nécessaires pour décrire complètement la relaxation (Do-64). Pratiquement, dans chaque cas, on a montré que deux constantes sont suffisantes (Do-64) (Sta-65) (Bo-70).

Dans le cas général d'un système à p niveaux (LI-54), la relaxation peut être décrite par $(p-1)$ constantes de temps. Les deux hypothèses suivantes, à vérifier dans chaque cas, permettent de se ramener au cas d'une relaxation à deux ou trois constantes de temps (Bo-70) :

- la perturbation a une durée suffisamment courte
- la température est assez élevée.

B - RAPPEL DE LA DETERMINATION DES CONSTANTES DE RELAXATION DANS LA METHODE DE SATURATION PULSEE

Considérons le cas très important en pratique (Do-64) (Bo-70), où les contributions des deux exponentielles sont comparables. Posons :

$$A_1 \approx A_2 \approx A \quad \text{et} \quad \tau_2 = p\tau_1 \quad p < 1$$

L'équation (I-25) se met sous la forme :

$$1 - \delta(t) \propto \left[y = \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \quad (I-27)$$

La fonction y s'écrit encore :

$$y = \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] \left[1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau_1} \left\{ \frac{1}{p} - 1 \right\} \right) \right]$$

Considérons la fonction $z = L_n y$

$$z = L_n y = -\frac{t}{\tau_1} + L_n \left[1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau_1} \left\{ \frac{1}{p} - 1 \right\} \right) \right] \quad (I-28)$$

La figure (I-9) indique les courbes représentatives des fonctions y et z . En première approximation, on peut associer la constante de temps la plus longue τ_1 à la pente de la fonction $z(t)$ à la fin de la recroissance et la constante de temps la plus courte τ_2 à la pente au début de la courbe. Montrons qu'il est possible, de déterminer avec plus de précision les vrais temps de relaxation

a) Détermination du temps "long" τ_1 :

Pour les instants t tels que

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau_1} \left\{ \frac{1}{p} - 1 \right\} \right) \ll 1$$

l'équation (I-28) s'écrit

$$z = L_n y \approx -\frac{t}{\tau_1}$$

Si $-a_f$ désigne la pente de la courbe $z(t)$ à la fin de la recroissance on peut écrire :

$$\tau_1 = \frac{1}{a_f} \quad (I-29)$$

b) Détermination du temps "court" τ_2 :

La dérivée $\frac{dz}{dt}$ a pour expression :

$$\frac{dz}{dt} = - \frac{\frac{1}{p\tau_2} \exp(-\frac{t}{p\tau_2}) + \frac{1}{\tau_2} \exp(-\frac{t}{\tau_2})}{\exp(-\frac{t}{p\tau_2}) + \exp(-\frac{t}{\tau_2})}$$

Pour les instants t_0 tels que $\frac{t_0}{p\tau_2} \ll 1$ on a :

$$\left(\frac{dz}{dt}\right)_{t_0} \approx - \frac{\frac{1}{\tau_2} \left(\frac{1}{p} + 1\right) - \frac{t_0}{\tau_2} \left(\frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_1 p^2}\right)}{2 - \frac{t_0}{\tau_2} \left(1 + \frac{1}{p}\right)}$$

A l'instant $t_0 = 0$, la dérivée prend la valeur

$$\left(\frac{dz}{dt}\right)_0 = - \frac{1}{2\tau_2} \left(\frac{1}{p} + 1\right) = -a_d \quad (I-30)$$

où $-a_d$ désigne la pente de $s(t)$ au début de la recroissance.

On déduit de (I-30) et de (I-29) la valeur de la constante de temps τ_2 :

$$\tau_2 = \frac{1}{2a_d - a_f} \quad (I-31)$$



Fig. I-9. Courbes de recroissance $y(t)$ et $z(t)$ dans la méthode de saturation pulsée.

C - DETERMINATION DES CONSTANTES DE TEMPS DE RELAXATION DANS NOTRE METHODE

L'équation de la courbe de recroissance étant connue, la relation générale (I-14) appliquée à l'équation (I-27) fournit le signal $S(\Omega)$ dans la méthode de modulation :

$$S(\Omega) \propto X \left| \frac{1}{1+jX} + \frac{1}{1+jpX} \right| \quad (I-32)$$

où

$$X = \Omega \tau_1 \quad \text{et} \quad \tau_2 = p \tau_1$$

Cette équation s'écrit encore :

$$S(\Omega) \propto \frac{X \left(1 + \frac{(1+p)^2}{4} X^2\right)^{1/2}}{\left[(1+X^2)(1+p^2 X^2)\right]^{1/2}} \quad (I-33)$$

Pour $p = 1$ l'équation (I-33) redonne naturellement l'équation (I-9) relative à une relaxation exponentielle. Il en est de même pratiquement pour $p = 0$ ($\tau_2 \ll \tau_1$) puisque l'une des vitesses de relaxation est très grande.

Posons $z = S^{-2}$ et $u = X^{-2}$. La fonction $S(\Omega)$ s'écrit alors $z(u)$:

$$z(u) = \frac{(1+u)(p^2+u)}{u + \frac{(1+p)^2}{4}} \quad (I-34)$$

La courbe représentative présente une asymptote oblique d'équation :

$$z = u + b_1 \quad \text{où} \quad b_1 = \overline{OB}_1 = (1+p^2) - \frac{(1+p)^2}{4}$$

L'équation de la tangente pour $u = 0$ s'écrit :

$$z = a_2 u + b_2$$

où

$$a_2 = \left[\frac{(1+p)^2}{4} (1+p^2) - p^2 \right] \left[\frac{(1+p)^2}{4} \right]^{-2}$$

et

$$b_2 = \overline{OB}_2 = \frac{4p^2}{(1+p)^2}$$

La figure (I-10) représente la fonction $z(u)$ pour la valeur $p = 0,2$ ($\tau_1 = 5\tau_2$). Nous montrerons, au paragraphe I-5, que deux abaques simples permettent de déterminer τ_1 , p et par suite τ_2 .

Fig. 1-10. Courbe représentative de la fonction $z(u)$ dans la méthode de modulation d'amplitude pour $p = 0,2$



D - EQUATIONS PHENOMENOLOGIQUES ORIGINALES APPLICABLES AU CAS DE PLUSIEURS CONSTANTES DE RELAXATION SPIN-RESEAU

Nous présentons en annexe une généralisation des équations phénoménologiques de BLOCH. Elle sera applicable à une évolution de la composante M_z de l'aimantation faisant intervenir plusieurs constantes de temps. Elle se traduit par l'équation vectorielle ci-dessous :

$$\frac{d(\vec{M} - \vec{M}_0)}{dt} = [K] (\vec{M} - \vec{M}_0) \quad (I-35)$$

où $[K]$ désigne un tenseur de relaxation.

Nous allons voir que ce modèle redonne comme cas particulier le modèle classique de BLOCH. Nous en donnons une démonstration utilisant le formalisme de l'opérateur densité du système de spins et la théorie des fonctions aléatoires.

En l'absence de champ hyperfréquence, quand le système de spins ne peut plus distinguer M_x de M_y , l'équation (I-35) est équivalente à un système de deux équations. La solution en M_z de ce système est de la forme (I-25) rappelée ci-dessous :

$$M_z - M_0 = -A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

Ce nouveau modèle présente en outre l'avantage de représenter correctement la composante transversale dans une évolution à plusieurs constantes de temps (Ab-61).

La constante de temps la plus longue est une donnée fondamentale pour l'étude de la relaxation spins-phonons (Bo-59) (Sc-62) (Po-71). Cette constante de temps appelée par la plupart des auteurs "le temps de relaxation spin-réseau" (1) correspond en effet au paramètre unique rencontré dans le cas d'un système à deux niveaux d'énergie. La considération de cette seule donnée peut toutefois conduire à conclure trop vite (Na-67) à une recroissance du signal correspondant à une exponentielle unique. En fait, même pour les systèmes à niveaux équivalents, certains processus (phonons-bottleneck (Bl-59) (Sc-62), relaxation croisée (Bl-62) donnent, eux aussi, des recroissances à plusieurs constantes de temps. L'une de ces constantes, indépendante de la température, caractérise la relaxation à l'intérieur du système de spins (St-69) (Sc-62) ; la constante de temps, présentant des variations avec la température, est au contraire caractéristique de la relaxation entre les spins et le réseau (Ab-70). Dans le cas de deux temps de rela-

xation spin-réseau effectifs, lorsque la température s'élève, le plus court devient si faible que la composante M_z semble présenter une évolution exponentielle à une seule constante de temps. Cette constante de temps correspond à la seule constante de temps accessible aux mesures et constitue le "temps de relaxation spin-réseau T_1 ". (Sc-62)

I - 5. METHODES PRATIQUES DE DEPOUILLEMENT DES COURBES EXPERIMENTALES

Le tableau IV indique les conditions d'application des différentes déterminations graphiques envisagées dans ce paragraphe.

A - DETERMINATIONS GRAPHIQUES DES TEMPS DE RELAXATION

A₁ - Utilisation de la tangente à l'origine et de l'asymptote :

Parmi les différents procédés qui permettent de calculer le temps T_1 , rappelons deux déterminations qui utilisent les propriétés géométriques des courbes $S(\Omega)$ pour les pulsations faibles et pour les pulsations élevées. La figure (I-11) donne le principe de la détermination du temps T_1 .



(1) Lorsque l'élargissement est inhomogène et la diffusion spectrale appréciable, la recroissance met en jeu plusieurs constantes de temps. On définit un temps $(T_1)_{\text{eff}}$ comme la constante de temps la plus longue, lorsqu'elle représente un "mélange" de relaxation spin-réseau et de relaxation croisée. (Mi-61) (Kl-62) (Dar-71) (Dal-72)

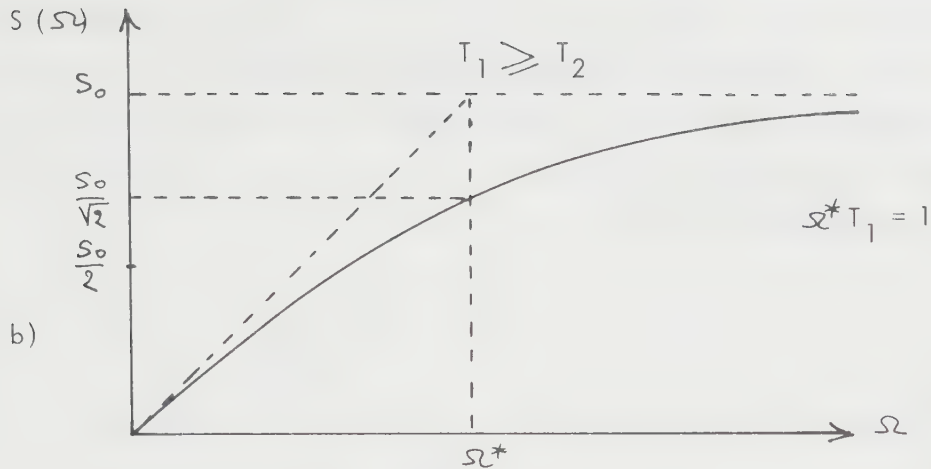


Fig. 1-11. Principe de la détermination du temps T_1 quand on utilise l'asymptote et la tangente à l'origine.

Ces déterminations nécessitent la mesure du signal $S(\Omega)$ pour les valeurs élevées de la pulsation Ω . Rappelons le principe d'une méthode de mesure, particulièrement adaptée à la méthode des temps T_1 inférieurs à 10^{-8} s. Elle a été développée au laboratoire par Gourdon Vigouroux et Pescia, en vue de son application initiale aux échantillons métalliques (Go-73). On vient de voir (figure 1-11) que le temps T_1 s'obtient à partir de l'intersection de la tangente à l'origine avec l'asymptote de la courbe $S(\Omega)$. Or, pour les valeurs de T_1 inférieures à 10^{-8} s, la détermination précise de l'asymptote requiert des valeurs de Ω trop élevées pour que l'appareillage puisse les réaliser en pratique. La difficulté a été tournée de la manière suivante. Si, en plus de la composante dM_z / dt , le spectromètre permet, grâce à un aménagement de la cavité, la détection du signal de transmission v , celui-ci est indépendant de Ω . On conçoit donc qu'il existe un rapport constant, pour un échantillon donné, entre v et l'ordonnée de l'asymptote à la courbe $S(\Omega)$. La mesure de v permet donc d'obtenir cette asymptote. La tangente à l'origine s'obtient pour des valeurs assez faibles de Ω .

A₂ - Utilisation de la totalité de la courbe S (Ω) :

Rappelons la détermination des constantes T_1 et T_2 à partir d'un système d'abaques (C1-67). La figure (I-12) donne le principe de cette détermination. Elle nécessite une construction de la courbe expérimentale $S(\Omega)$ au-delà du maximum. Comme l'indique la figure (I-3) ce maximum correspond à des valeurs élevées de la pulsation de modulation dans le cas de T_1 court ($T_1 < 10^{-6}$ s).

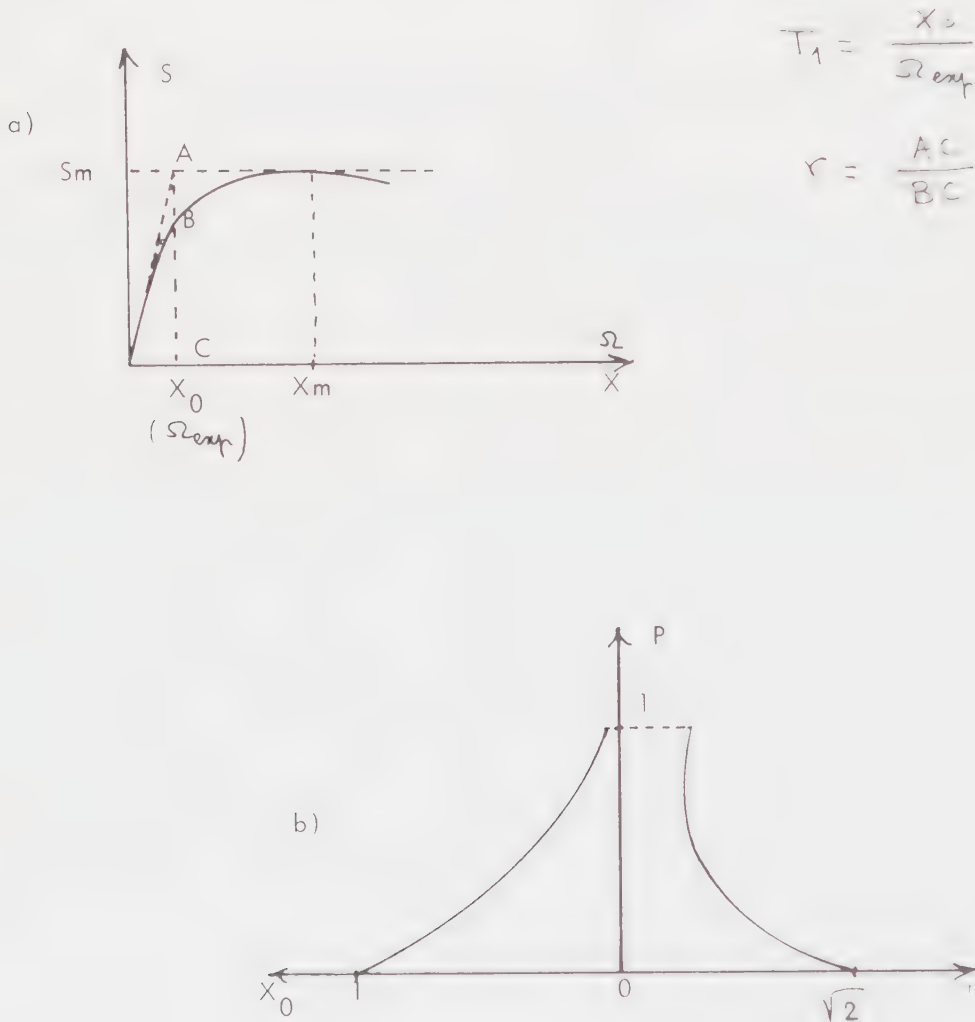


Fig. I-12. a) Courbe $S(X)$ montrant les deux paramètres X_0 et r .

b) Abaques $X_0(p)$ et $r(p)$ permettant le calcul de p donc de T_2 .

A₃ - Utilisation de la courbure de la courbe S (Ω) : "méthode de la droite"

a) Rappel de l'expression générale du signal :

Nous avons vu, au paragraphe I-2 B, que le double changement de variables

$$u = X^{-2} = (\Omega T_1)^{-2} \quad \eta = S^{-2}$$

permet d'écrire l'équation générale du signal S (X) sous la forme z (u) :

$$z(u) = (1+u) (u+p^2) \left(u + \frac{p^2}{4}\right)^{-1} \quad (I-7)$$

L'asymptote oblique, de pente l'unité, admet une ordonnée à l'origine b d'équation :

$$b = 1 + \frac{3p^2}{4} \quad (I-8)$$

Montrons que l'on peut déduire de (I-7) et (I-8) une détermination du temps T₁ faisant intervenir la zone de forte courbure de la courbe S(Ω).

b) Méthode de la droite :

Considérons le cas T₁ ≫ T₂. L'équation (I-7) s'écrit

$$z(u) = 1+u \quad (I-7)$$

La courbe S (X) se transforme en une droite d'équation z (u). La figure (I-13) donne le principe de la détermination pratique du temps T₁ : l'abscisse u du point de la droite ayant une ordonnée double de l'ordonnée à l'origine, satisfait l'équation :

$$u^{*-1/2} = \Omega^* T_1 = 1 \quad (I-36)$$

La valeur Ω*, fournie par l'expérience, permet de calculer le temps T₁. La mesure du signal dans la gamme $\frac{1}{3T_1} < \Omega < 3T_1$ correspondant à la zone de forte courbure de S (Ω) est suffisante.

On réduit ainsi les difficultés posées par les mesures à fréquence élevée (diminution du taux de modulation par filtrage dû à la cavité (1) augmentation du signal parasite par effet d'antenne et de masse) et celles posées aux fréquences faibles (diminution

(1) Cette question sera développée en détail au chapitre II.

du signal due à la linéarité de $S(\Omega)$ et au faible facteur de qualité de la bobine captrice). Cette détermination apparaît complémentaire des déterminations envisagées précédemment. Ces dernières utilisent le début de la courbe $S(\Omega)$ et l'asymptote ; celle que nous proposons utilise la région de forte courbure. Selon le matériau étudié, la valeur du temps T_1 et la valeur du signal de résonance, la méthode la plus adaptée, c'est-à-dire celle donnant T_1 avec la meilleure précision, sera choisie.

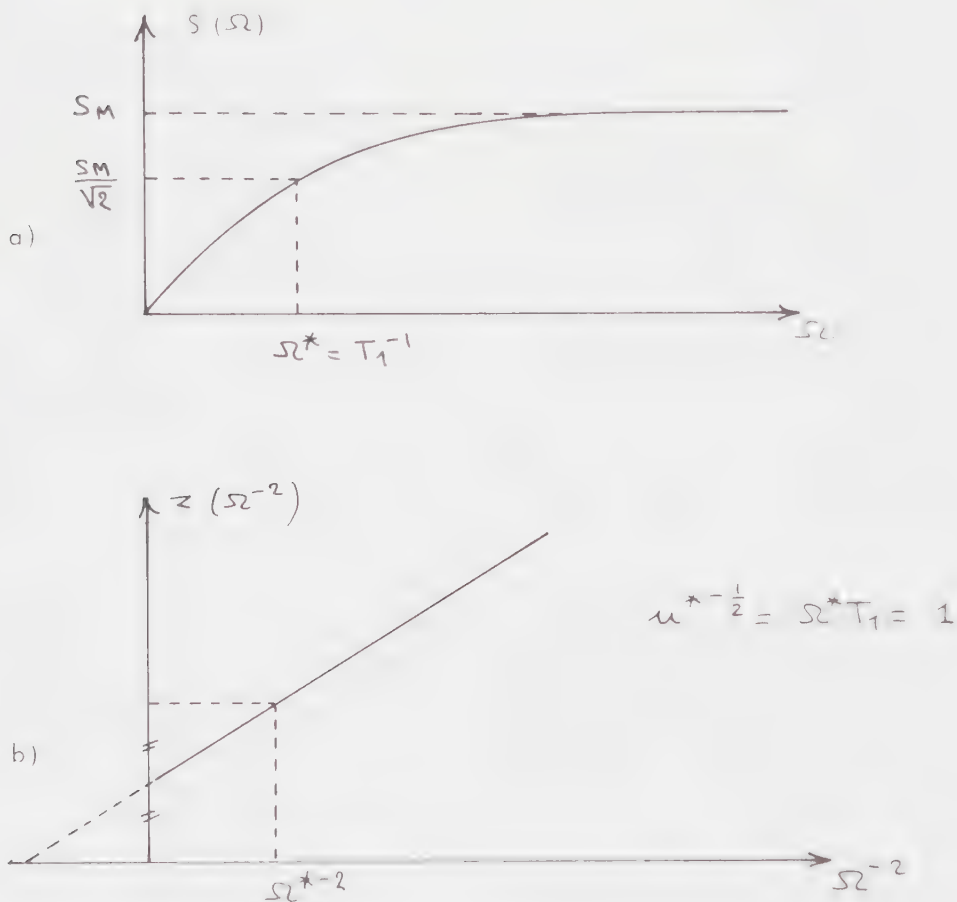


Fig. 1-13. Détermination du temps T_1 dans le cas $T_1 \gg T_2$

a) à partir de la courbe $S(\Omega)$

b) à partir de la courbe $z(\Omega^{-2})$

c) Généralisation :

La figure (I-14) donne la courbe représentative de la fonction $z(u)$ pour la valeur $p = 0,5$ ($T_1 = 2T_2$). Comme dans le cas $p = 0$ ($T_1 \gg T_2$), considérons l'abscisse u^* du point de l'asymptote ayant une ordonnée double de l'ordonnée à l'origine. Elle vérifie l'équation

$$u^{*-\frac{1}{2}} = \Omega^* T_1 = b^{-\frac{1}{2}} \quad (I-37)$$

Les mesures permettent d'obtenir la valeur Ω^* .



Fig. I-14. Courbe $z(u)$ pour $p = 0,5$

Le tableau II donne la valeur de la quantité $\bar{g}^{-\frac{1}{2}} = \Sigma^* T_1$, calculée pour les diverses valeurs du paramètre p . On en déduit une valeur du temps T_1 à l'aide de la formule (I-37).

P	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\Sigma^* T_1$	1	0,99	0,98	0,96	0,94	0,917	0,88	0,85	0,82	0,78	0,76

Tableau II - Valeurs de $\bar{g}^{-\frac{1}{2}} = \Sigma^* T_1$ en fonction de p .

d) Discussion :

Nous avons calculé l'erreur $\mathcal{E} = \frac{\Delta T_1}{T_1}$ commise en remplaçant la relation (I-37) par la relation (I-36), applicable rigoureusement dans le cas $p = 0$. La figure (I-15) donne les variations de la fonction $\mathcal{E}(p)$. On remarque que l'erreur est inférieure à 2 % pour $p < 0,1$ et inférieure à 9 % pour $p < 0,5$. Dans le cas $0,5 < p < 1$, l'erreur calculée en adoptant la valeur $\bar{g}^{-\frac{1}{2}} = 0,83$ demeure également inférieure à 9%.

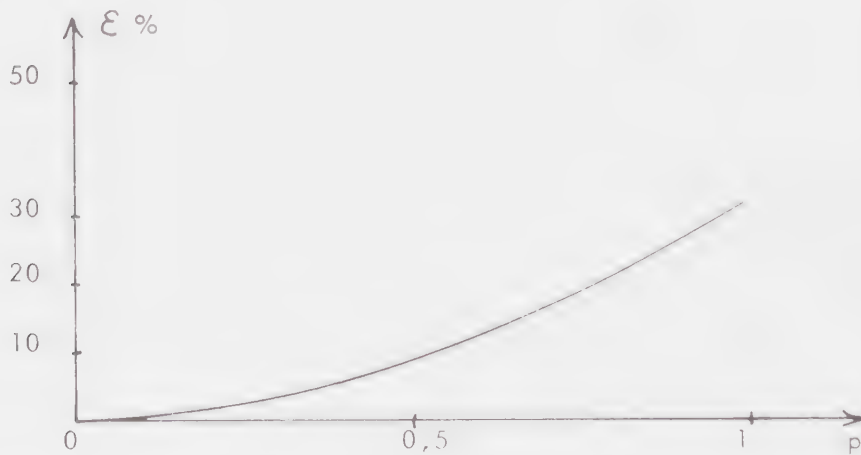


Fig. I-15. L'erreur $\mathcal{E}(p)$ quand on pose $u^* = 1$

Une précision supérieure peut être obtenue, comme pour toute valeur de p , en construisant la courbe $z(u)$ à l'ordinateur à partir de la série de points expérimentaux. On obtient ainsi la valeur de T_1 et également les valeurs de p et T_2 avec des marges d'erreur fonction de la distribution des mesures.

e) Conclusion pratique sur la méthode de la droite dans le cas des raies homogènes :

Du point de vue pratique, dans le cas des raies à élargissement homogène, on peut distinguer trois types importants d'expériences selon la valeur du paramètre p :

- cas $0,5 < p \leq 1$: $T_2 \leq T_1 < 2T_2$
- cas $0,1 < p \leq 0,5$: $2T_2 \leq T_1 < 10T_2$
- cas $p \leq 0,1$: $10T_2 \leq T_1$

Le tableau II résume les formules à appliquer pour obtenir le temps T_1 en utilisant la méthode de la droite. Nous montrerons dans le chapitre III que les erreurs expérimentales permettent d'estimer l'erreur commise dans la détermination du temps T_1 à moins de 15 %. D'autre part, la dispersion des valeurs de T_1 obtenues pour le même échantillon par les différentes méthodes de mesure (St-69) est non négligeable et peut atteindre -dans certains cas - un facteur de plusieurs unités.

Gamme de T_1	Formule à appliquer	Précision de la Mesure
$T_2 \leq T_1 < 2T_2$	$\Omega^* T_1 = 0,83$	$< 9 \%$
$2T_2 \leq T_1 < 10T_2$	$\Omega^* T_1 = 1$	$< 9 \%$
$10T_2 \leq T_1$	$\Omega^* T_1 = 1$	$< 2 \%$

Tableau III - Les formules à appliquer dans la détermination du temps T_1 par la méthode de la droite.

L'erreur commise en appliquant les résultats du tableau III étant en-dessous des erreurs expérimentales, nous considérerons que la méthode de la droite permet d'obtenir une estimation convenable du temps T_1 sans recourir systématiquement au calcul à l'ordinateur de la courbe $z(u)$.

A₄ - Cas de plusieurs constantes de relaxation :

Rappelons l'équation générale du signal dans le cas de deux constantes de relaxation spin-réseau d'amplitudes comparables :

$$z(u) = (1+u) \left(u + p^2 \right) \left(u + \frac{(1+p)^2}{4} \right)^{-1} \quad (1-34)$$

L'asymptote à la courbe $z(u)$, de pente l'unité a une ordonnée à l'origine

$$b_1 = \overline{OB_1} = (1+p)^2 - \frac{(1+p)^2}{4} \quad (1-38)$$

La courbe $z(u)$ coupe l'axe des ordonnées au point d'ordonnée

$$b_2 = \overline{OB_2} = \frac{4p^2}{(1+p)^2} \quad (1-39)$$

Par analogie avec le procédé indiqué au paragraphe précédent, calculons l'abscisse u_1 du point d'intersection de l'asymptote avec la droite d'équation $z = 2b_1$. On a :

$$u_1 = b_1 = (1+p)^2 - \frac{(1+p)^2}{4}$$

Considérons les fonctions

$$\frac{b_2}{b_1}(p) \text{ et } u_1(p) \text{ dans l'intervalle } p \in (0,1)$$

La figure (1-16) représente les courbes représentatives de ces deux fonctions. La courbe expérimentale $S(\Omega)$ et ces deux abaques permettent maintenant d'obtenir les valeurs de τ_1 et de τ_2 . En effet, après avoir construit $z(u) = S^{-2}(\Omega^{-2})$, on forme le quotient $\overline{OB_2}/\overline{OB_1}$ et on détermine $\Omega_1^{-2} \tau_2^2$ (figure 1-17a). L'abaque $\frac{b_2}{b_1}(p)$ fournit la valeur de p et l'abaque $u_1(p)$ la valeur correspondante de u_1 . On en déduit :

$$\tau_1 = \frac{u_1}{\Omega_{1exp}} \quad \text{et} \quad \tau_2 = p \tau_1 \quad (1-40)$$

On remarquera qu'un ordre de grandeur de τ_1 et τ_2 peut être obtenu en appliquant à la tangente à l'origine de $z(u)$, la construction utilisée pour obtenir la valeur u_1 . Dans le cas fréquent en pratique, où τ_1 vaut plus de deux fois τ_2 , les valeurs u_1 et u_2 sont égales à

$$u_1 \approx 0,7 \quad \text{et} \quad u_2 \approx p^2$$

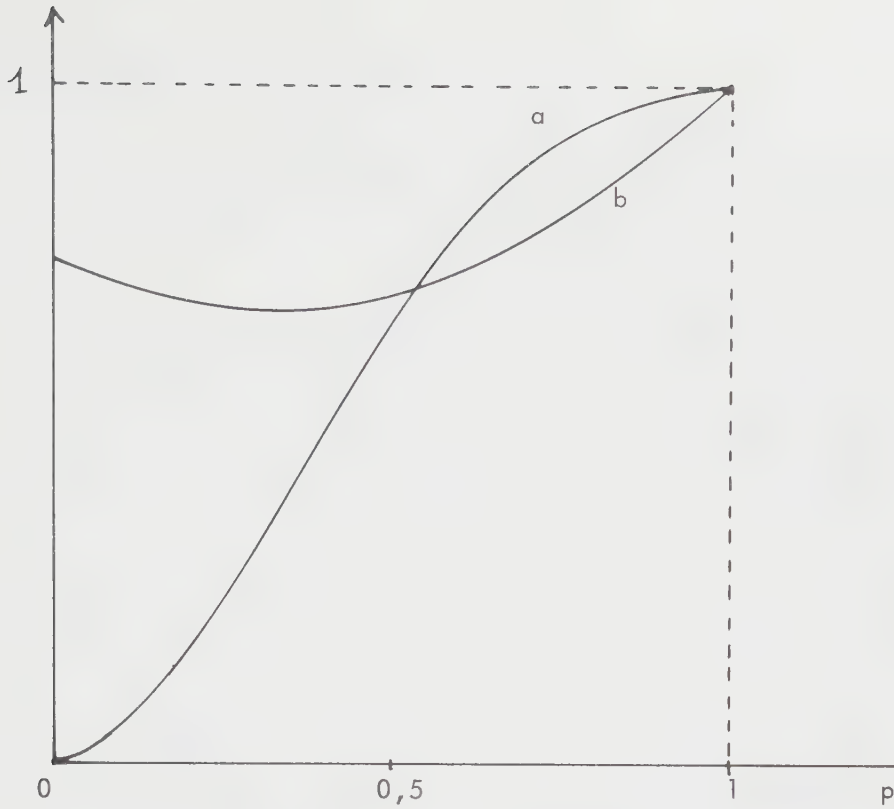
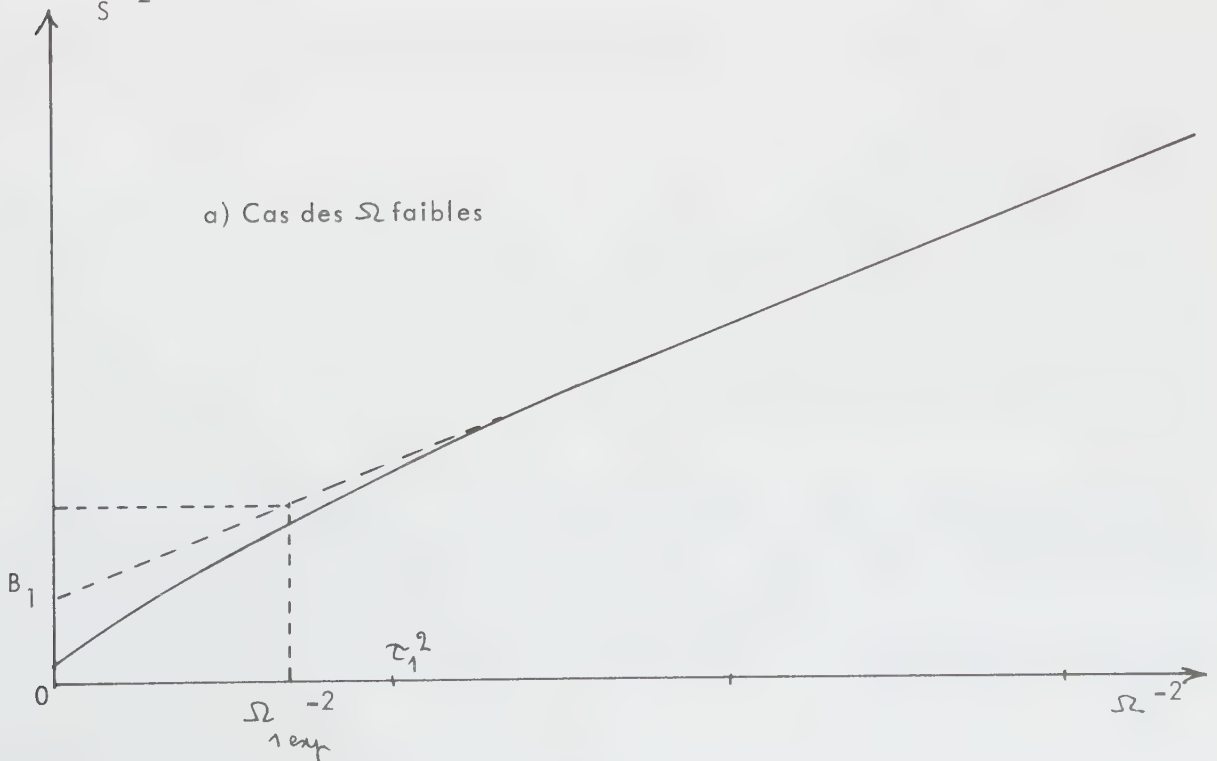


Fig. 1-16. a) Courbe représentative de $b_2/b_1(p)$
b) Courbe représentative de $\mu_1(p)$

Désignons par Ω_{1exp} et Ω_{2exp} les pulsations associées aux valeurs u_1 et u_2 . (figure 1-17)
On déduit les deux constantes de relaxation spin-réseau, à moins de 9 % près, en appliquant les relations ci-dessous :

$$s^{-2} (\tau_1 \Omega_{1exp})^{-1} \approx 0,83 \quad \text{et} \quad (\tau_2 \Omega_{2exp})^{-1} \approx 1 \quad (1-40)$$



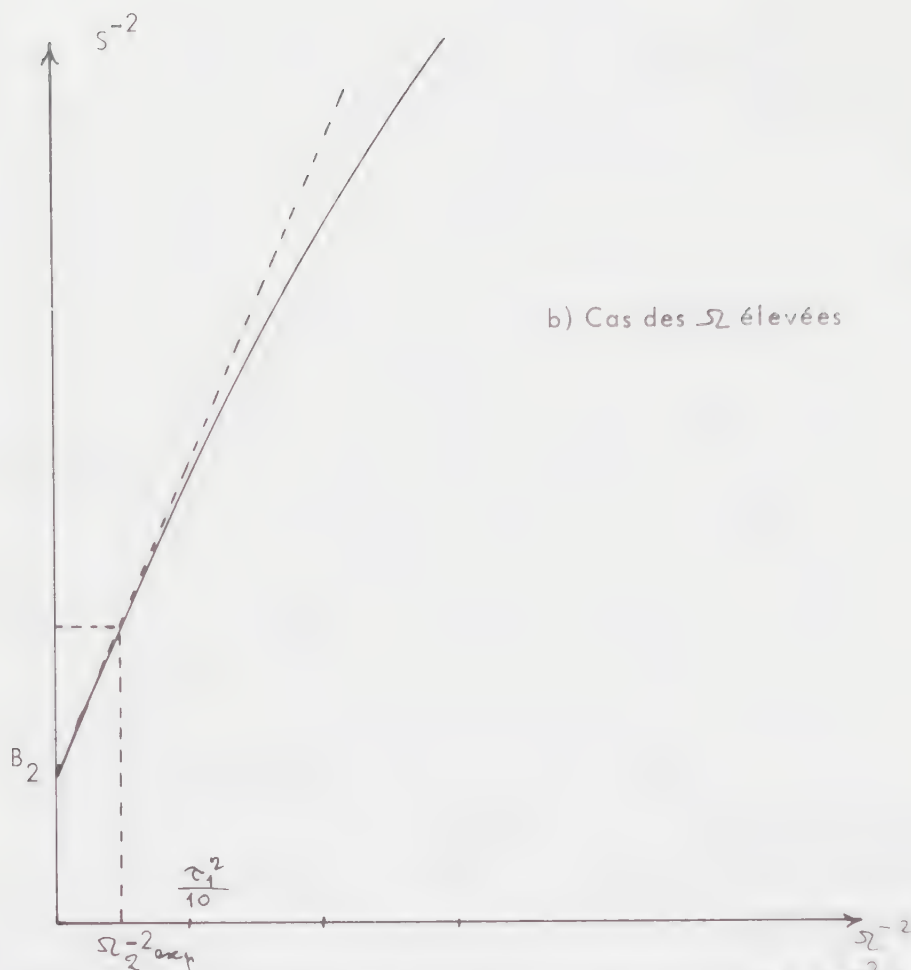


Fig. 1-17. Courbe représentative de la fonction $z(u) = S^{-2} / (\Omega^{-2} + S^{-2})$

A₅ - Conclusion pratique sur la détermination graphique des temps de relaxation:

Pour un élargissement homogène avec une seule constante de temps, la détermination de T_1 s'effectue sans aucune ambiguïté. Lorsque deux constantes entrent en jeu, T_1 correspond à la plus longue.

Pour un élargissement inhomogène la situation devient plus compliquée ; la vitesse de diffusion spectrale T_D^{-1} doit être comparée à T_1^{-1} . Si $T_D^{-1} \gg T_1^{-1}$, la recroissance du signal met en jeu plusieurs constantes de temps (Mi-61) (Cl-62) (Da-71). La plus longue, appelée $(T_1)_{\text{eff}}$ dépend à la fois de la relaxation spin-réseau et de la relaxation croisée (Da-72). On peut alors déterminer T_1 à partir de $(T_1)_{\text{eff}}$ quand on utilise des échos de spins (Mi-68) (Da-70) (Da-71). Avec les autres méthodes résonantes, on relève la courbe expérimentale pour différentes valeurs des paramètres : puissance et taux de modulation dans notre méthode, intensité et largeur de l'impulsion dans la méthode de saturation pulsée. Aucun changement dans l'allure de la courbe signifie que la diffusion a un effet de second ordre ; on mesure alors le temps T_1 . Dans le cas contraire, on me-

sure le temps (T_1) eff (St-69) (Mi-68).

Le tableau IV indique, pour quatre types d'expériences importants en pratique, les déterminations à appliquer parmi celles décrites aux paragraphes A_1 , A_2 , A_3 et A_4 .

	Elargissement homogène	Elargissement inhomogène
R S R à une constante	A_1 A_2 A_3	A_3
R S R à deux constantes	A_4	A_3 ou A_4 (1)

Tableau IV - Déterminations à appliquer dans quatre types d'expériences.

B - CALCUL NUMERIQUE DE LA COURBE S (X)

Le calcul de la courbe $S(X)$ peut être effectué à l'ordinateur à partir des points expérimentaux. Il fournit les valeurs numériques des différents paramètres et les marges d'erreur. Cette détermination peut rendre service dans certains cas particuliers. Elle apparaît comme complémentaire des déterminations graphiques envisagées dans le paragraphe précédent. Celles-ci peuvent fournir très simplement en cours de manipulation, une estimation précieuse de T_1 . Le calcul à la machine demeure cependant plus précis et plus complet.

(1) Quand le temps mesuré ne varie pas avec les conditions expérimentales, on mesure sensiblement le temps T_1 . Dans le cas contraire, on mesure (T_1) eff.

REFERENCES

- (Ab-61) A. ABRAGAM, "Les principes du magnétisme nucléaire", P.U.F. Paris, (1961)
- (Ab-71) A. ABRAGAM, "A course of lectures at the Collège de France", (1971)
- (Al-67) G. ALQUIE, Thèse spécialité, Paris, n° CNRS T 23220, (1967)
- (An-65) A. ANGOT, "Compléments de Mathématiques", CNET, Ed. Revue d'Optique, (1965)
- (Ba-62) A. BASSOMPIERRE, J. PESCIA, C.R. Ac. Sci., Paris, 254, 4439, (1962)
- (Bl-48) N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND, Phys. Rev., 73, 679, (1948)
- (Bl-59) N. BLOEMBERGEN, S. SHAPIRO, P.S. PERSHAN, J.O. ARTMAN, Phys. Rev., 114, 445, (1959)
- (Bl-62) M. BLUME, R. ORBACH, Phys. Rev., 127, 1587, (1962)
- (Bo-59) K.D. BOWERS, W.B. MIMS, Phys. Rev., 115, 285, (1959)
- (Bo-67) M. BORG, Thèse, Grenoble, (1967)
- (Bo-70) M. BORG, R. BUISSON, C. JACOLIN, Phys. Rev., 18, 1917, (1970)
- (Ca-38) H.B.G. CASIMIR, F.K. DUPRE, Physica, 5, 507, (1938)
- (Ca-59) T.G.J. CASTNER, Phys. Rev., 115, 1506, (1959)
- (Ca-64) W.J. CASPERS, "Theory of spin relaxation", Inter. Publishers, New-York, (1964)
- (Co-69) J.A.R. COOPE, Chem. Phys. Let., 3, 589, (1969)
- (Cl-67) S. CLEMENT, Rev. Phys. Appl., 2, 97, (1967)
- (Da-72) L.R. DALTON, A.L. KWIRAM, J.A. COWEN, Chem. Phys. Let., 17, 495, (1972)
- (Da-72) L.R. DALTON, A.L. KWIRAM, Chem. Phys. Let., 14, 77, (1972)
- (Da-70) D.M. DARASELIYA, A.A. MANENKOV, JETP Let., 11, 224, (1970)
- (Da-71) D.M. DARASELIYA, A.S. EPIFANOV, A.A. MANENKOV, Sov. Phys. JETP, 32, 244, (1971)

- (Do-64) P.L. DONOHO, *Phys. Rev.*, 133, A1080, (1964)
- (Fe-59) G. FEHER, *Phys. Rev.*, 114, 219, (1959)
- (Gi-58) J.A. GIORDMAINE, L.E. ALSOP, F.R. NASH, C.H. TOWNES, *Phys. Rev.*, 109, 302, (1958)
- (Go-58) J.P. GORDON, K.D. BOWERS, *Phys. Rev. Lett.*, 1, 368, (1958)
- (Go-73) J.C. GOURDON, B. VIGOUROUX, J. PESCIA, *Phys. Lett.* 45A, 69, (1973)
- (Gr-73) J.Ph. GRIVET, J. MISPELTER, *Mol. Phys.*, à paraître.
- (He-68) A. HERPIN, "Théorie du Magnétisme", P.U.F., Paris, (1968)
- (He-60) J. HERVE, J. PESCIA, *C.R. Acad. Sci.*, 251, 665, (1960)
- (He-62) J. HERVE, J. PESCIA, *C.R. Acad. Sci.*, 255, 2926, (1962)
- (He-56) B. HERZOG, E.L. HAHN, *Phys. Rev.*, 103, 148, (1956)
- (Hu-61) C.A. HUTCHINSON, B.W. MANGUM, *J. Chem. Phys.*, 34, 908, (1961)
- (Ja-68) C. JACOLIN, Thèse, Grenoble, (1968)
- (Kl-62) J.R. KLAUDER, P.W. ANDERSON, *Phys. Rev.*, 125, 912, (1962)
- (Ko-64) Ph. KOTTIS, R. LEFEBVRE, *J. Chem. Phys.*, 41, 2, (1964)
- (Ko-69) Ph. KOTTIS, *Ann. Phys.*, 4, 459, (1969)
- (Ko-73) U. KONZELMANN, M. SCHWOERER, *Chem. Phys. Lett.*, 18, 143, (1973)
- (Ku-68) S. KUMAR, T. RAY, D.K. RAY, *Phys. Rev.*, 176, 489, (1968)
- (Le-67) M.F. LEWIS, A.M. STONEHAM, *Phys. Rev.*, 164, 271, (1967)
- (Li-54) J.P. LLOYD, G.E. PAKE, *Phys. Rev.*, 94, 579, (1954)
- (Lo-72) P. LOPEZ, J. PESCIA, *Phys. Lett.* 38A, 2, 109, (1972)
- (Lo-73) P. LOPEZ, J. Ph. GRIVET, J. PESCIA, *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 277, 703, (1973)
- (Ma-72) J. MARUANI, *J. Mag. Res.*, 7, 207, (1972)
- (Me-65) A. MESSIAH, "Mécanique Quantique", Dunod, Paris, (1965)

- (Mi-61) W.B. MIMS, K. NASSAU, J.D. Mc GEE, Phys. Rev., 123, 2059, (1961)
- (Mi-68) W.B. MIMS, Phys. Rev., 168, 370, (1968)
- (Na-67) A. NARATH, Phys. Rev., 162, 320, (1967)
- (Pe-63) J. PESCIA, J. HERVE, C.R. Acad. Sci., 256, 4621, (1963)
- (Pe-65) J. PESCIA, Ann. Phys., 10, 389, (1965)
- (Pl-65) H. PLACE, C.R. Acad. Sci., 260, 2177, (1965)
- (Po-53) A.M. PORTIS, Phys. Rev., 91, 1071, (1953)
- (Po-71) C.P. POOLE, H.A. FARACH, "Relaxation in Magnetic Resonance", Academic Press, New-York, (1971)
- (Re-65) A.G. REDFIELD, Advan. Magn. Resonance 1, 1, (1965)
- (Sc-62) P.L. SCOTT, C.D. JEFFRIES, Phys. Rev., 127, 32, (1962)
- (Sc-72) M. SCHWOERER, U. KONZELMANN, D.KILPPER, Chem. Phys. Let., 13, 272, (1972)
- (Si-72) H. SIXL, H.C. WOLF, Zeit. Natur., 27a, 198, (1972)
- (Sm-69) S.R.P. SMITH, F. DRAVNIKS, J.E. WERTZ, Phys. Rev., 178, 471, (1969)
- (St-65) K.J. STANDLEY, R.A. VAUGHAN, Phys. Rev., 139, A1275, (1965)
- (St-69) K.J. STANDLEY, R.A. VAUGHAN, "Electron Spin Relaxation Phenomena in Solids", HILGER, London, (1969)
- (Th-62) J.G. THEOBALD, Thèse, Paris, (1962)
- (Va-73) C.A. VAN'T HOF, J. SCHMIDT, P.J.F. VERBEEK, J.H. VAN DER WAALS, Chem. Phys. Lett., 21, 437, (1973)
- (Vi-73) B. VIGOUROUX, Thèse spécialité, n° 1375, Toulouse, (1973)
- (Wa-64) E. WASSERMAN, L.C.SNYDER, W.A. YAGER, J. Chem. Phys., 41, 6, (1964)
- (Wo-71) J.P. WOLFE, Chem. Phys. Let., 10, 212, (1971)

- CHAPITRE II -

LE SPECTROMETRE

II - 1. LE SPECTROMETRE INITIAL - BUTS POURSUIVIS DANS LA CONSTRUCTION ET LA MISE AU POINT DE L'APPAREILLAGE.

II - 2. LE SPECTROMETRE ACTUEL

A - VUE D'ENSEMBLE DE L'APPAREILLAGE

B - DESCRIPTION DETAILLEE

a - Le circuit micro-onde :

- a_1 - la source micro-onde modulée en amplitude
- a_2 - la tête captrice

b - Les circuits électroniques et le montage optique :

- b_1 - les problèmes posés et les solutions adoptées
- b_2 - le dispositif de détection et d'amplification
- b_3 - le dispositif de lecture et d'enregistrement
- b_4 - la réalisation du champ Zeeman
- b_5 - la source d'irradiation UV

c - Le montage cryogénique

- c_1 - les problèmes posés et les solutions adoptées
- c_2 - les dispositifs cryogéniques
 - 1 - le dispositif à température constante
 - 2 - le dispositif à température variable

C - ETALONNAGE DU SPECTROMETRE

- a - Correction due au facteur de qualité du circuit accordé
- b - Correction due à la variation du taux de modulation par rapport à la valeur de consigne
- c - Correction due à la variation du champ B_1 par rapport à la valeur de consigne

- d - Correction due à la fonction de transfert du voltmètre sélectif dans le cas des signaux faibles
- e - Sensibilité du spectromètre du point de vue relaxation

D - APPLICATIONS DIVERSES

a - Electronique :

- a₁ - Mesure originale du facteur de qualité des cavités et des circuits oscillants
- a₂ - Réalisation d'un amplificateur de grande sensibilité
- a₃ - Détermination du nombre de centres maximal compatible avec la non déformation du spectre de RPE
- a₄ - Réalisation d'une source hyperfréquence modulée en amplitude

b - Cryogénie :

- b₁ - Réalisation d'un écran thermique transparent aux champs magnétiques et minimisant les pertes par rayonnement
- b₂ - Réalisation d'un cryostat polyfluide permettant la régulation de la température dans différentes gammes.

II - 1. LE SPECTROMETRE INITIAL - BUTS POURSUIVIS DANS LA CONSTRUCTION ET LA MISE AU POINT DE L'APPAREILLAGE.

La figure (II-1) représente le premier spectromètre, construit par J. PESCIA ; il utilise la modulation sinusoïdale du champ hyperfréquence et la détection de la quantité $|dM_z/dt|$ (He-60) (Pe-64). La source hyperfréquence choisie dans ce montage était directement modulable en amplitude et en fréquence. Elle délivrait une forte puissance (20 watts). En dépit de ces qualités, le carcinotron M n'a pas été conservé dans notre réalisation pour les raisons suivantes :

- les instabilités de grande amplitude, propres à ce tube, sont difficiles à compenser ;
- le dispositif de stabilisation en fréquence est d'une mise au point délicate (He-59).

Un deuxième montage, réalisé par S. CLEMENT, dérivait assez directement du précédent (Cl-65) (Cl-67) ; il utilisait un magnétron et un modulateur disposé à la sortie de la source hyperfréquence ; la puissance disponible et le taux de modulation étaient moins élevés. L'introduction d'une détection synchrone permettait toutefois d'obtenir une sensibilité du même ordre que celle du premier montage.

La tête caprice des premiers montages avait été conçue pour des expériences à la température ambiante. Elle utilisait une cavité rectangulaire de longueur ajustable. La bobine caprice, extérieure à la cavité, était placée au voisinage d'une fente pratiquée dans un grand côté de la cavité. Ces montages, destinés à la mesure du temps de relaxation des sels concentrés, avaient une sensibilité de l'ordre de 10^{16} centres par gauss, suffisante pour cet usage. Ils permirent des mesures du temps T_1 principalement dans la gamme 10^{-6} à 10^{-8} s (He-62) (Cl-65) (Pl-65) (Cl-67).

Nous nous sommes proposés de réaliser d'après le même principe de base, un appareil doté de performances supérieures. Nos objectifs de départ étaient les suivants :

- mesure directe des temps de relaxation de 10^{-2} à 10^{-8} s ;
- sensibilité suffisante pour permettre la mesure du temps T_1 sur des échantillons très dilués ;

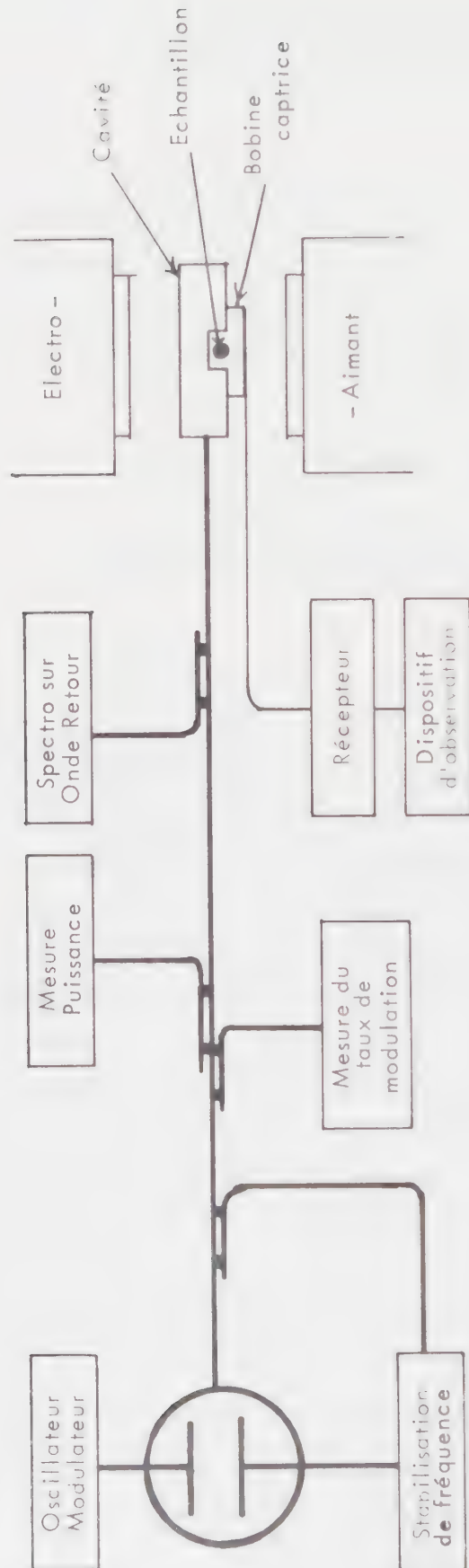


Fig. II-1. Schéma du spectromètre d'HERVE et PESCIA

- possibilité d'expériences sur une gamme de températures allant de 4,2 à 300° K.

Pour cela, il était nécessaire :

- d'obtenir dans toutes les conditions expérimentales une sensibilité de l'ordre de 10^{13} spins par gauss ;
- de réaliser une tête caprice adaptée à la cryogénie ;
- de construire un cryostat à température variable.

Il était d'autre part souhaitable de perfectionner l'appareillage sur plusieurs points, en particulier les suivants :

- introduire un dispositif permettant la mesure du taux de modulation, effectivement "vu" par l'échantillon ;
- permettre au choix l'observation du signal d'absorption ou de sa dérivée ;
- adapter la tête de mesure à l'irradiation UV nécessaire à l'étude de la relaxation des triplets organiques ;
- contrôler le champ B_1 au niveau de l'échantillon ;
- augmenter le rendement de la source de champ hyperfréquence modulé en amplitude ;
- pouvoir accorder la cavité sans utiliser l'onde de retour ;
- réduire le signal parasite dû au couplage entre le générateur de modulation et le récepteur.

II - 2. LE SPECTROMETRE ACTUEL

A - VUE D'ENSEMBLE DE L'APPAREILLAGE

La figure (II-2) schématise le spectromètre complet avec tous ses dispositifs de contrôle. La figure (II-3) montre l'appareillage simplifié que nous utilisons quand l'échantillon n'exige pas une détection synchrone.

Nous distinguons sur les figures (II-2) et (II-3) les accessoires importants nécessaires à la production du champ Zeeman B_0 et du champ B_1 modulé en amplitude, à la détection et à la réception du signal de résonance. Les études à température variable, à orientation réglable et sous irradiation UV, nécessitent les accessoires supplémentaires :

- le dispositif cryogénique
- le dispositif d'orientation
- l'appareillage d'irradiation UV.

Nous passons en revue ci-dessous les différentes parties de l'appareillage en précisant, quand cela est nécessaire :

- les raisons du choix effectué
- le principe de fonctionnement
- les principales caractéristiques.

B - ETUDE DETAILLEE DE L'APPAREIL DE MESURE

Nous pouvons regrouper les différents accessoires en trois parties distinctes :

- a - le circuit micro-onde
- b - les circuits électroniques et le montage optique
- c - le montage cryogénique.

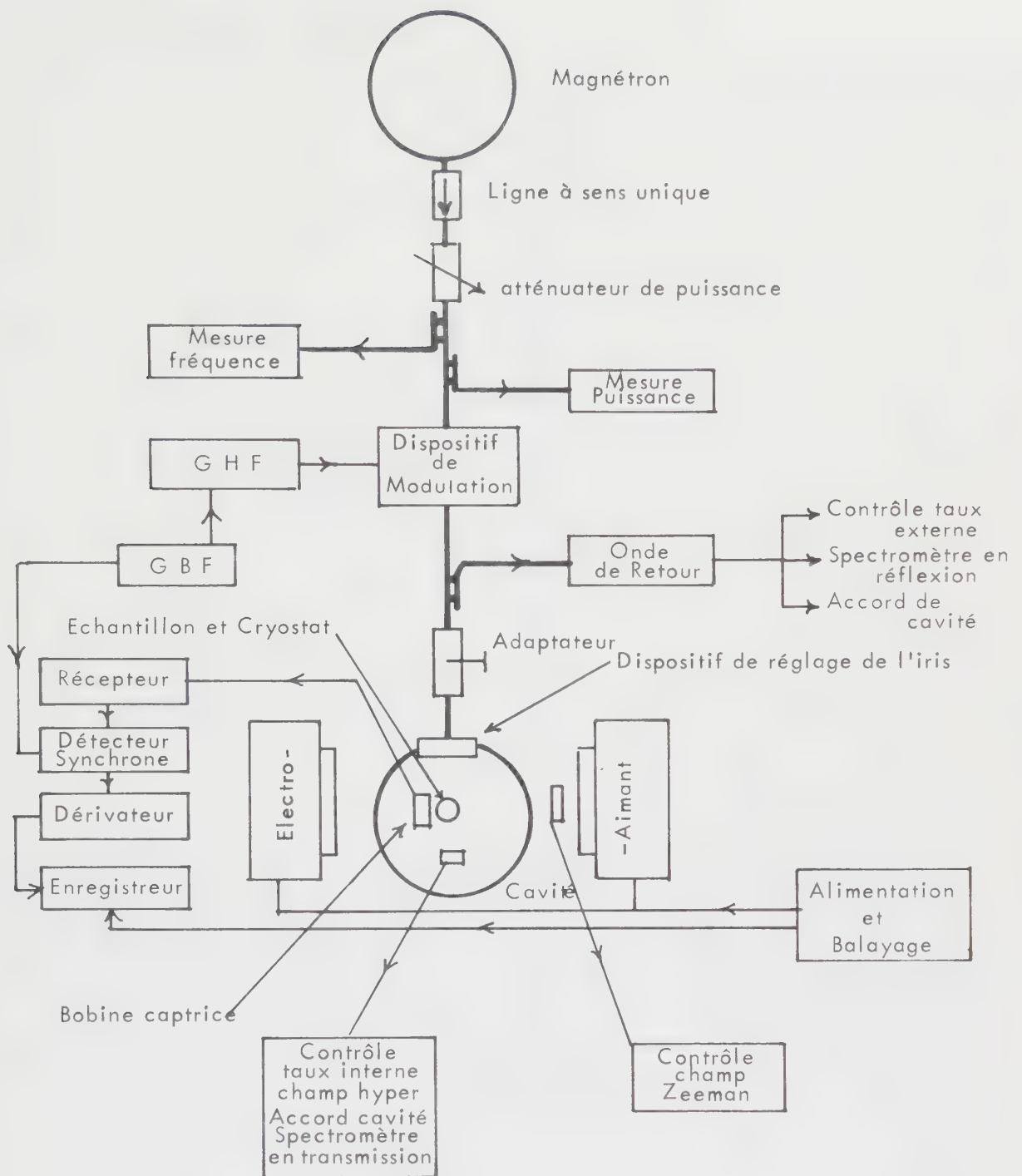


Fig. II-2. Schéma d'ensemble complet du Spectromètre de Relaxation

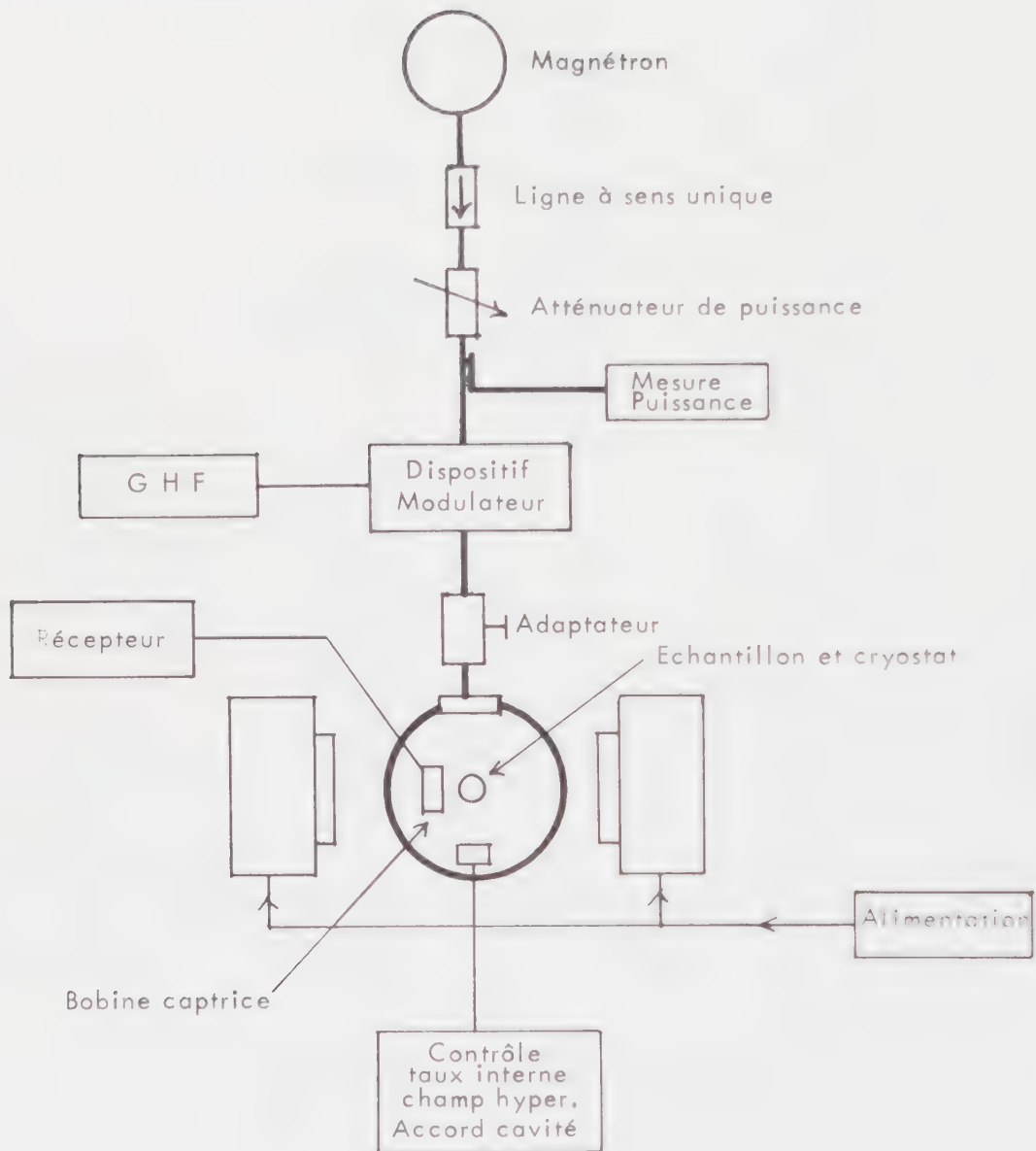


Fig. II-3. Schéma d'ensemble du spectromètre de relaxation lors d'une mesure de routine

a - LE CIRCUIT MICRO-ONDE :

a₁ - la source micro-onde modulée en amplitude : elle comprend un générateur micro-onde et un système modulateur.

α) Le générateur micro-onde

Choix du magnétron - Nous désirions acquérir, pour un prix de revient modéré, une source satisfaisant aux trois exigences (Go-70) :

- une puissance disponible de plusieurs watts
- une stabilité à moyen terme convenable en puissance et en fréquence
- une source peu bruyante.

Notre choix pouvait se porter a priori, sur :

- un Klystron de puissance
- un Carcinotron
- une Source à l'Etat Solide
- un Magnétron.

Le klystron de puissance était d'un coût élevé et nécessitait une stabilisation de fréquences. Le carcinotron 0 atteignait difficilement la puissance nécessaire et le carcinotron M (destiné aux brouilleurs de radar) est un tube typiquement instable. La source à l'état solide nécessitait une stabilisation en fréquence et fournissait une puissance insuffisante. Le magnétron apportait un compromis performances / prix très séduisant et c'est pourquoi il a été retenu, bien que certaines solutions plus onéreuses puissent fournir de meilleurs résultats.

Nous avons utilisé un magnétron

JPT 9-01 Philips

dont les caractéristiques sont les suivantes :

- régime continu sinusoïdal dans la gamme 9150 - 9600 MHz
- chauffage en courant alternatif (6,3 volt ; 1,2 ampère ; 2 minutes)
- fréquence d'oscillation optimale 9300 MHz.

Le point de fonctionnement choisi (950 volts, 50 mA) correspond au rendement maximum du tube (25 %, 10 watts) et aux stabilités optimales. Ces dernières sont obtenues en prenant les précautions suivantes :

- diminution de la tension de chauffage après application de la haute tension ;
- emploi d'une alimentation FONTAINE 1500 V - 100 mA offrant une stabilité de régulation en courant supérieure à 10^{-4} (la dérive du magnétron est de 1 MHz / mA) ;
- suppression de la microphonie résultant du refroidissement par air pulsé grâce à l'emploi d'un refroidissement par bain d'huile et circulation d'eau (température de fonctionnement 32°C). Les stabilités relatives à court terme en fréquence et en puissance sont respectivement supérieures à 10^{-4} et 10^{-2} . La stabilité en fréquence s'est révélée suffisante pour les raisons suivantes :
 - la cavité présente un facteur de surtension à vide, voisin de 1500 ;
 - l'accord en fréquence magnétron - cavité reste conservé sur des périodes de 24 heures de fonctionnement ou d'arrêt.

Avec les cavités utilisées jusqu'à ce jour, il n'est pas nécessaire de munir le montage d'une stabilisation automatique de fréquence (CAF). En effet, dans la méthode de modulation, la cavité, qui contient la bobine captrice, n'offre qu'une surtension réduite (≤ 1500). Dans ces conditions, la stabilité en fréquence du tube est moins critique que pour un spectromètre conventionnel.

La stabilité en amplitude est également convenable car notre méthode de détection est moins sensible aux variations d'amplitude que les méthodes de détection utilisant des diodes.

Nous avons essayé le chauffage en courant continu. Il n'apporte pas une amélioration sensible au fonctionnement du tube. Par commodité, il a été remplacé par le chauffage en courant alternatif.

3) Le système modulateur

Afin de préserver la stabilité en fréquence du magnétron, nous avons renoncé à la modulation directe de la source. L'onde délivrée par le magnétron traverse un modulateur à diode qui la module avec un taux acceptable. La polarisation continue du modulateur empêche la distorsion de l'onde.

1 - Choix du modulateur :

Nous avons retenu des diodes à :

- faible perte d'insertion,
- atténuation proportionnelle au courant de polarisation,
- puissance micro-onde incidente admissible de plusieurs watts.

Nous avons essayé des diodes à pointe et des diodes PIN dotées des caractéristiques indiquées dans le tableau I.

	Diode à pointe SRL 405	Diode PIN MESL 2620	Diode PIN LTT L 1	Diode PIN LTT R 1
Porteuse fréquences Modulation	8,2 - 98 GHz 500 MHz	8,2 - 12,4 GHz 400 MHz	8 - 12 GHz 300 MHz	8 - 12 GHz 300 MHz
Puissance incidente admissible	2 W	1 W	4 W	4 W
Taux de modulation de la puissance	82 %	80 %	90 %	90 %
Courant de polarisation	150 mA	50 mA	50 mA	50 mA
Tension de polarisation	- 50 V	- 1 V	- 1 V	- 1 V
Pertes d'insertion	1,5 dB	0,75 dB	1,5 dB	1,5 dB

Tableau I - Principales caractéristiques des diodes utilisées dans le système modulateur

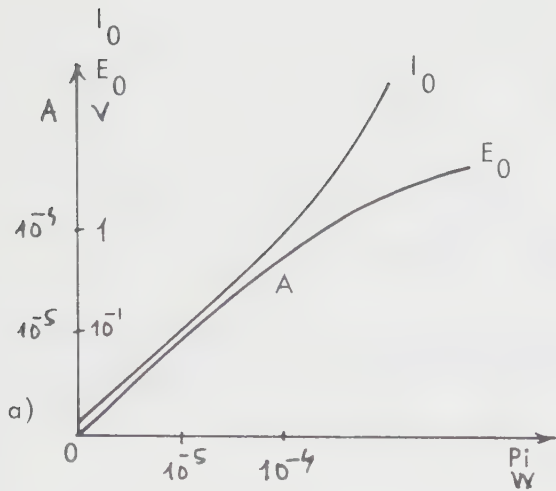
2 - Principe de fonctionnement :

La diode à l'état solide, insérée dans un circuit micro-onde est équivalente à (Th-72) :

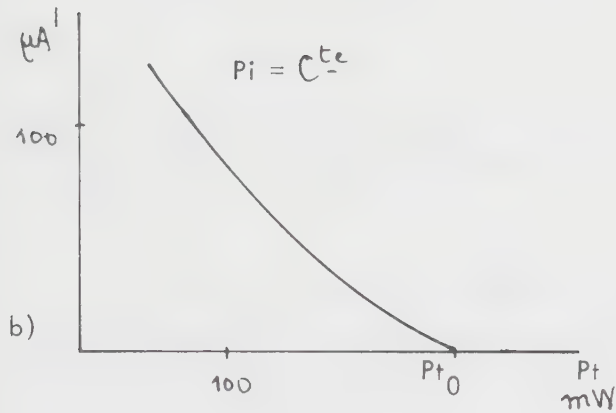
- un interrupteur quand on applique une polarisation continue ; il est "fermé" quand la polarisation est positive et "ouvert" quand la polarisation est négative ;
- un atténuateur réglable quand on applique une polarisation continue positive réglable ;
- un modulateur de puissance quand on applique une tension alternative avec ou sans polarisation continue.

Dans ces trois types de fonctionnement la diode se comporte en atténuateur de puissance. Il s'agit d'un atténuateur variable quand on l'utilise en modulateur ; l'impédance équivalente à la diode est variable selon la polarisation appliquée. Quand cette polarisation est modulée, à puissance incidente constante, la puissance transmise est modulée à la fréquence de modulation. Il en est de même de la puissance réfléchiée par la diode. La figure (II-4) indique les courbes caractéristiques importantes d'une diode utilisée sur une ligne hyperfréquence. On notera que les diodes commerciales sont le plus souvent utilisées à faible niveau de puissance (de l'ordre de 100 mW) et qu'une polarisation continue est alors nécessaire afin de fixer la résistance et d'obtenir une distorsion minimale de l'onde. A fort niveau de puissance, le courant débité par la diode joue le rôle d'une "polarisation automatique" et pour les faibles taux de modulation, la polarisation extérieure n'est plus nécessaire. Le boîtier de la diode doit être en excellent contact thermique avec la monture afin de permettre une évacuation rapide de la puissance absorbée. Un radiateur à ailettes (ou une ventilation forcée) évite une détérioration rapide de la diode.

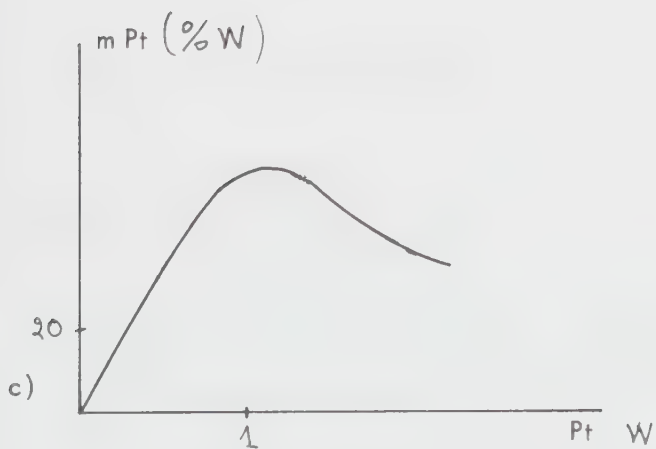
Il convient cependant de noter que dans l'état actuel de la technique, il est difficile, à l'aide d'un modulateur à diodes, d'obtenir à la fois un fort taux de modulation à une fréquence de modulation élevée et une faible absorption de l'onde. Lorsque la fréquence de modulation ou le taux augmente, les diodes, actuellement commercialisées, atténuent considérablement l'onde. L'utilisation d'un carcinotron (Pe-65), tube directement modulable en amplitude semble éviter cette difficulté mais n'a cependant pas été retenu pour les raisons exposées ci-dessus.



P_i , I_0 et E_0 désignent respectivement la puissance incidente, le courant de court-circuit et la tension à vide. La zone 0A correspond au régime de fonctionnement quadratique (Ra-58)



Caractéristique d'atténuation $P_t(I)$ où I désigne le courant de polarisation. La quantité $10 \log \frac{P_i}{P_{t0}}$ représente la perte d'insertion de la diode.



Variation du produit

$\left(\text{taux de modulation} \right) \left(\text{Puissance transmise} \right)$

en fonction de la puissance transmise.

Fig. II-4. Caractéristiques importantes d'une diode utilisée sur une ligne micro-onde

3 - Polarisation du modulateur :

Le principe de la polarisation (continue et alternative) de la diode est indiqué sur la figure (II-5).

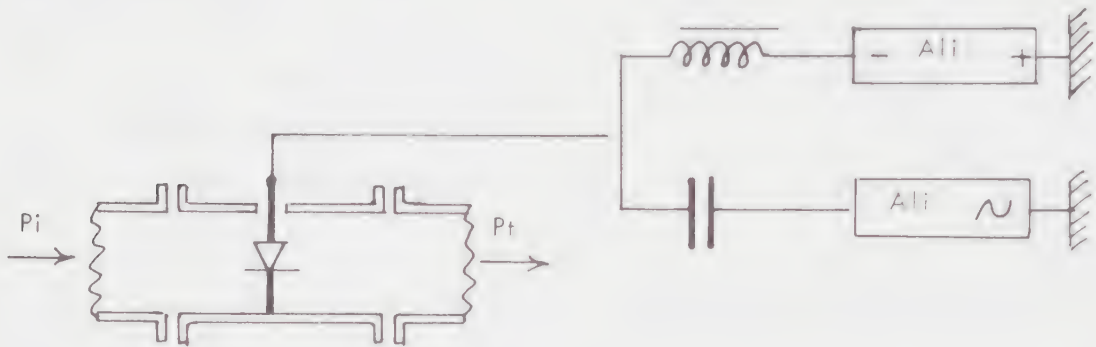


Fig. II-5. Schéma de principe de la polarisation (continue et alternative) de la diode

La polarisation sinusoïdale est assurée de la façon suivante :

a - dans la gamme 50 kHz - 70 MHz, par un

Générateur FERISOL Modèle L 400

Ce générateur peut être modulé en amplitude à un taux de 100 % jusqu'à 20 kHz. Il possède en outre les caractéristiques suivantes :

- niveau de sortie réglable de 0,3 V à 3 volts sur 50 Ω
- constance du niveau de sortie $\pm 0,5$ dB
- impédance de sortie : 50 Ω
- stabilité en fréquence : $5 \cdot 10^{-5}$
- fuites de rayonnement : champ $\leq 1 \mu\text{V} / \text{m}$ à 1 mètre du générateur
- 7 gammes de fréquences, un vernier de fréquences à 4000 points de lecture
- précision d'étalonnage en fréquence supérieure à 0,5 %
- modulation AM résiduelle inférieure à 70 dB
- modulation FM résiduelle de l'ordre de 10^{-6}

b - dans la gamme 0,1 Hz - 3 MHz, par un

Générateur EXACT E.I. Modèle 126

présentant les caractéristiques ci-dessous :

- impédance de sortie 50 Ω

- précision d'étalonnage en fréquence supérieure à 2 %
- stabilité en fréquence : 0,05 %
- stabilité d'amplitude : 0,05 %
- distorsion : $< 0,5$ %

4 - Place du modulateur :

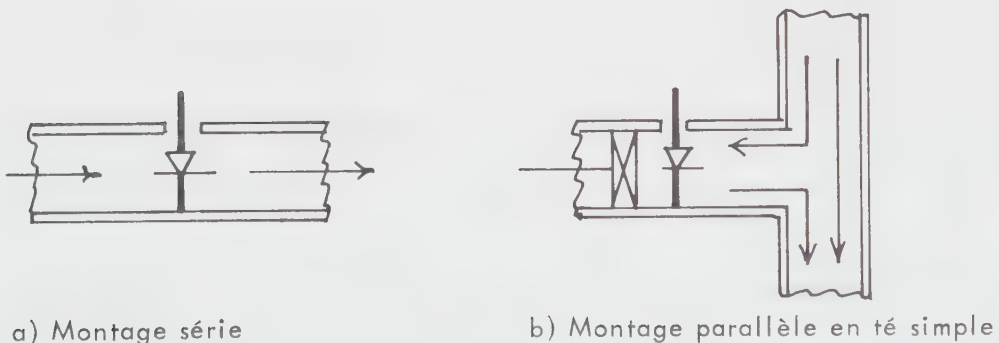
Le modulateur peut être utilisé en série ou en parallèle. Dans les deux cas, il est placé le plus près possible de la cavité afin de minimiser les pertes dues à la ligne.

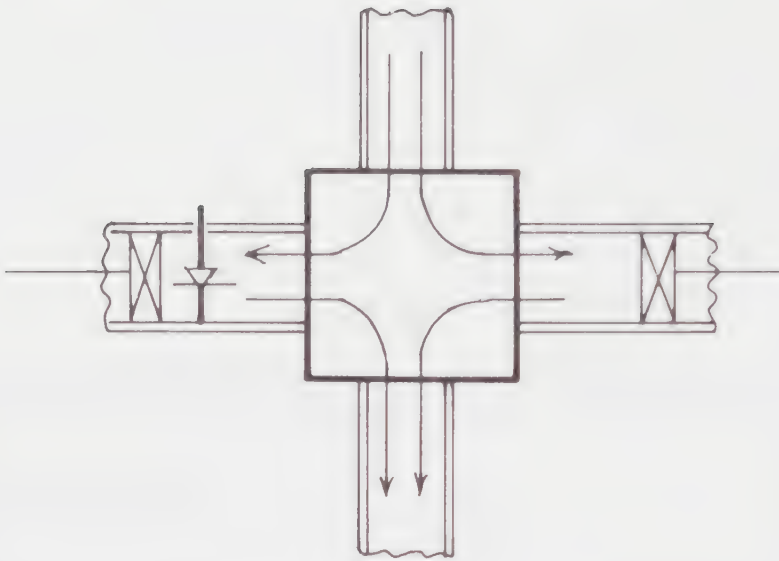
Le montage série a l'avantage de la simplicité. Cependant, il ne permet pas d'utiliser toute la puissance délivrée par la source.

Le montage parallèle en té simple permet d'utiliser toute la puissance de la source. Il est cependant d'une mise au point plus délicate. Son rendement optimal est obtenu en déterminant, par approximations, la position de la diode donnant le maximum de signal.

Le montage en parallèle utilisant un té magique présente le meilleur rendement. Cela résulte des propriétés du té hybride (Ha-63) (Th-72), les pistons d'accord sur les bras latéraux permettant une remise en phase des ondes plus fine que dans le cas du té simple.

La figure (II-6) indique les trois types de montage du modulateur à diode.





c) Montage parallèle avec té magique

Fig. II-6. Montages du modulateur à diode

) Les résultats obtenus :

Le tableau II mentionne les résultats obtenus pour les montages indiqués sur la figure (II-6) avec la même diode PIN.

	Montage Série	Montage parallèle (té simple)	Montage parallèle (té magique)
Puissance incidente sur le dispositif	3 W	3 W	6 W
Puissance transmise	600 mW	300 mW	1 600 mW
Taux de modulation	60 %	50 %	70 %

Tableau II - Comparaison des performances des montages de la figure (II-8) pour le modulateur LTT L1 à 2,3 MHz avec polarisation

Le produit (Puissance disponible) $\times$ (Taux de modulation) est maximum avec le té magique. Il en sera donc de même pour le signal de résonance. Cependant, comme pour la mesure de la sensibilité du spectromètre, nous avons préféré tester l'efficacité de la source micro-onde modulée en amplitude sur un signal effectif de résonance. En effet, l'expérience montre que le nombre important de paramètres du système rend incertaine toute prévision, surtout dans le cas des faibles signaux. On a vérifié sur trois échantillons (dp_{ph}, rubis, triplet organique) que le montage à té hybride fournit le signal optimal.

a_2 - la tête captrice du signal de résonance magnétique :

La mise au point de la tête de mesure optimale a donné lieu au dépôt d'un Brevet (ANVAR n° 72 08216 (1972)).

α) Conditions générales d'obtention d'un signal optimal :

Le facteur de surtension de la cavité ne doit pas être trop élevé sinon, aux fréquences de modulation moyennes et élevées, le filtrage dû à la cavité rend très faible le taux de modulation à l'intérieur (Lo-71). Le tableau III donne la valeur du rapport taux interne / taux externe, à une fréquence de modulation de 10 MHz, pour différentes valeurs du coefficient de surtension.

Q	500	1 000	1 500
t_i / t_e	0,71	0,44	0,31

$$\frac{t_i}{t_e} = \left[1 + \left(\frac{2Q\Omega}{\omega} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

(Cf. I2C et I2D)

Tableau III - Influence du facteur de surtension de la cavité sur le taux de modulation

Par contre, un facteur de surtension insuffisant ne permet pas de bénéficier d'un champ micro-onde B_1 optimal au niveau de l'échantillon ; le signal étant proportionnel à B_1^2 la sensibilité du spectromètre est diminuée. Le champ est optimal quand il ne sature pas la raie de résonance et ne perturbe pas la température de l'échantillon (A1-68). Nous montrerons dans le chapitre III que, pour les champs B_1 utilisés, la cha-

leur s'évacue rapidement à la fois quand l'échantillon baigne dans le liquide ou dans les vapeurs. Le gradient de température entre le coeur de l'échantillon et le thermostat demeure faible. Nous montrerons également que l'intensité du champ B_1 n'entraîne aucune saturation de la raie.

La tête caprice doit être conçue de telle sorte que l'échantillon soit situé dans une région où le champ B_1 est maximum (ventre de champ magnétique) et perpendiculaire au champ Zeeman. La forme et le mode de la cavité doivent être adaptés au type d'échantillon et à l'enceinte expérimentale (Va-65). Nous avons recherché la cavité optimale pour les trois classes d'échantillons suivants :

A) les échantillons à faibles et moyennes pertes diélectriques et de faible volume ($V < 0,1 \text{ cm}^3$) étudiés à la température ambiante ;

B) les échantillons à faibles pertes diélectriques et de volume plus important ($V < 0,3 \text{ cm}^3$), étudiés à température variable ; dans le cas des basses températures, la cavité doit pouvoir contenir une quantité importante de quartz et de plastique (téflon), ces matériaux constituant le cryostat et le support de l'échantillon ;

C) les échantillons organiques monocristallins ou en solution, soumis à l'irradiation UV.

(3) Les conditions particulières :

La tête caprice doit aussi permettre :

- l'étude de la relaxation en fonction de la température,
- l'étude des anisotropies de relaxation,
- l'entrée et la sortie de l'échantillon sans retour à la température ambiante de tout le dispositif cryogénique,
- l'irradiation UV de l'échantillon,
- l'accord électrique sur la fréquence du magnétron.

Les têtes caprices mises au point constituent un compromis entre ces exigences souvent contradictoires.

Y) La cavité micro-onde :

Y 1 - La cavité rectangulaire : (figure II-7)

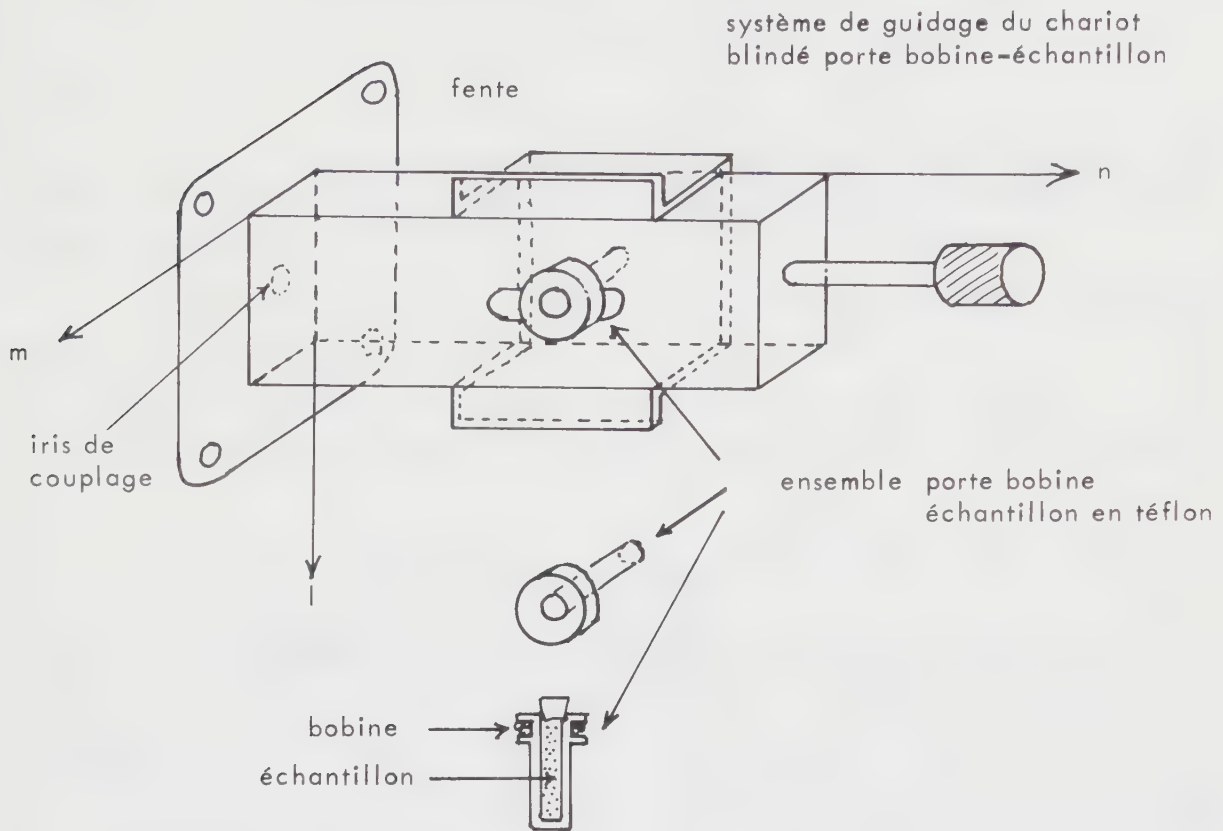


Fig. II-7. Schéma de la cavité rectangulaire

Elle permet l'étude de la Relaxation Spin - Réseau à la température ambiante des échantillons de la classe A. Elle est couplée au guide d'onde par un iris ; un piston antivibration permet l'accord électrique (Al-68). Elle porte sur un grand côté une fente où s'insère le porte-échantillon en téflon. Ce porte-échantillon se prolonge à l'extérieur de la cavité par le support de la bobine captrice ; il est aussi solidaire d'un chariot blindé dont le déplacement permet de donner à l'échantillon la position optimale. Cette cavité travaille sur le mode TE $01N$, mode usuel de vibration d'une cavité rectangulaire (Ra-58) (Al-68).

Le facteur de surtension en charge moyen est de l'ordre de 1000.

La fente destinée à l'introduction de l'échantillon pourrait être également pratiquée dans le petit côté du guide, comme dans les spectromètres classiques. Cette disposition présente plusieurs avantages par rapport à celle adoptée :

- on ne perturbe pas les courants dans les parois,
- on peut introduire un plus gros échantillon,
- on peut donner à l'échantillon une forme de parallélépipède aplati dans le cas de matériau à fortes pertes diélectriques (solution aqueuse par exemple),
- on peut étudier les propriétés en fonction de l'orientation.

Mais cette disposition diminue les possibilités de réglage puisque porte-échantillon et bobine caprice présentent des axes de symétrie perpendiculaires.

γ 2 - La cavité cylindrique sans fenêtre latérale :

Elle permet l'étude de la RSR des échantillons de la classe B. Elle est excitée sur le mode TE 011 (figure II-8) : le champ magnétique, de symétrie axiale, est intense sur l'axe de la cavité où se trouve placé l'échantillon. La répartition circulaire des lignes de courant permet de pratiquer des ouvertures de grand diamètre sur les fonds en gardant au coefficient de surtension de la cavité une valeur correcte (A1-68).

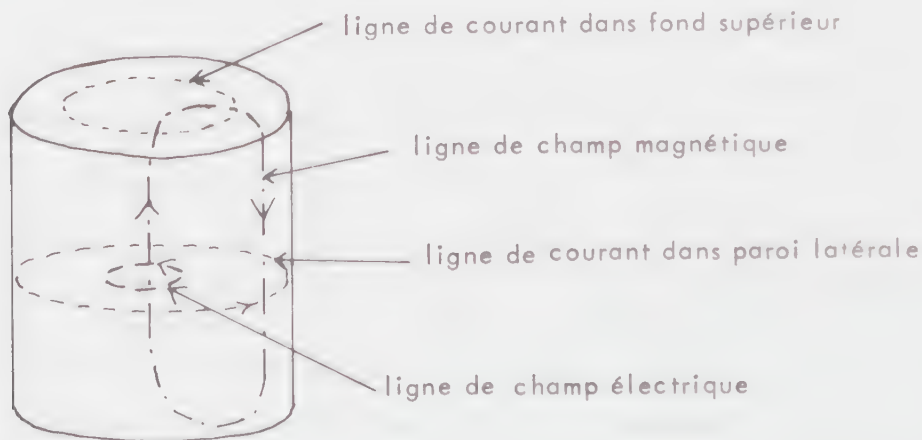


Fig. II-8. Topographie des lignes de champ magnétique — · — des lignes de champ électrique — — — et de courant dans les parois ---- pour la cavité cylindrique TE 011.

Elle est couplée au guide d'onde par un iris non réglable situé à mi-hauteur. Le fond supérieur est muni d'une sonde de champ magnétique permettant de donner une image de l'état magnétique à l'intérieur de la cavité. La charge normale de la cavité est constituée :

- à la température ambiante par l'échantillon, la bobine caprice et leurs supports ;
- aux autres températures vient s'ajouter le cryostat à double paroi de quartz, muni ou non d'un écran permettant de réduire les pertes par rayonnement.

La figure (II-9) montre la cavité montée pour une mesure à température quelconque ; la bobine caprice est située entre les deux parois du cryostat.

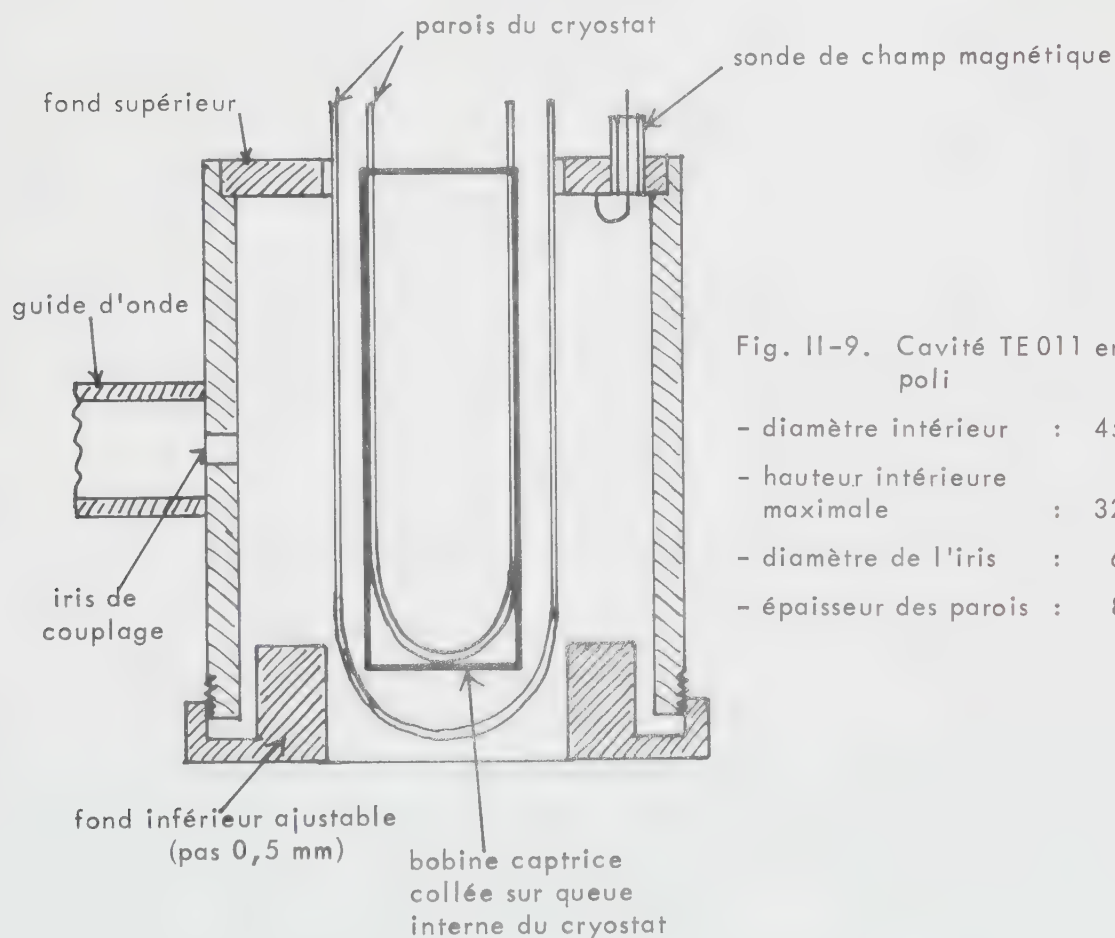


Fig. II-9. Cavité TE011 en laiton poli

- diamètre intérieur : 45,3 mm
- hauteur intérieure maximale : 32 mm
- diamètre de l'iris : 6,3 mm
- épaisseur des parois : 8 mm

Le tableau IV indique les valeurs moyennes du coefficient de surtension de cette cavité dans différentes situations. L'échantillon test est un monocristal organique de 15 mm³ environ de volume, contenu dans un tube de quartz suprasil de diamètre extérieur 4 mm et de diamètre intérieur 3,5 mm.

La cavité ayant une dimension ajustable, plusieurs modes de vibration peuvent être excités (Ra-58) (Al-68). Aussi, lors de l'accord électrique de la cavité, est-il bon de s'assurer que l'accord réalisé, correspond bien au maximum de signal de résonance magnétique sur un échantillon test.

Q	sans échantillon bobine à l'ambiante	avec échantillon cryostat bobine intérieure	avec échantillon bobine à l'ambiante	avec échantillon cryostat à température variable
Cavité cylindrique sans fenêtre	1 500	1 000	1 000	800
Cavité cylindrique avec fenêtre		800		600

Tableau IV - Valeurs du facteur de surtension des cavités cylindriques

3 - La cavité cylindrique conçue pour l'irradiation :

Le couplage de la cavité au guide est assuré par un système à iris réglable (une lame de téflon d'épaisseur 6 mm et de hauteur 7 mm se déplace devant un trou de diamètre 6,35 mm). Toutes les surfaces du dispositif de couplage sont polies à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité. Ce système permet d'obtenir un facteur de surtension convenable en dépit de la fenêtre pratiquée dans la paroi latérale. La fenêtre se présente sous la forme d'une grille formée de 36 barreaux de largeur 0,3 mm et d'épaisseur 0,3 mm. La sonde destinée à mesurer le champ magnétique est placée dans le plan médian de la cavité ce qui facilite l'accord sur le mode TE 011. Les fonds supérieur et inférieur sont des disques percés de trous de diamètre adapté au cryostat utilisé ; le fond supérieur est muni d'une collerette permettant d'augmenter le facteur de surtension (Al-68).

La figure (II-10) représente une coupe dans le plan médian de la cavité. La bobine caprice est à l'intérieur du cryostat. Le tableau IV donne le facteur de qualité de la cavité dans ses deux types de fonctionnement usuels. L'échantillon-test est le même que précédemment. La cavité rectangulaire est plus souvent utilisée pour les études sous irradiation. Cependant, dans notre montage, la cavité cylindrique donne un meilleur facteur de surtension.

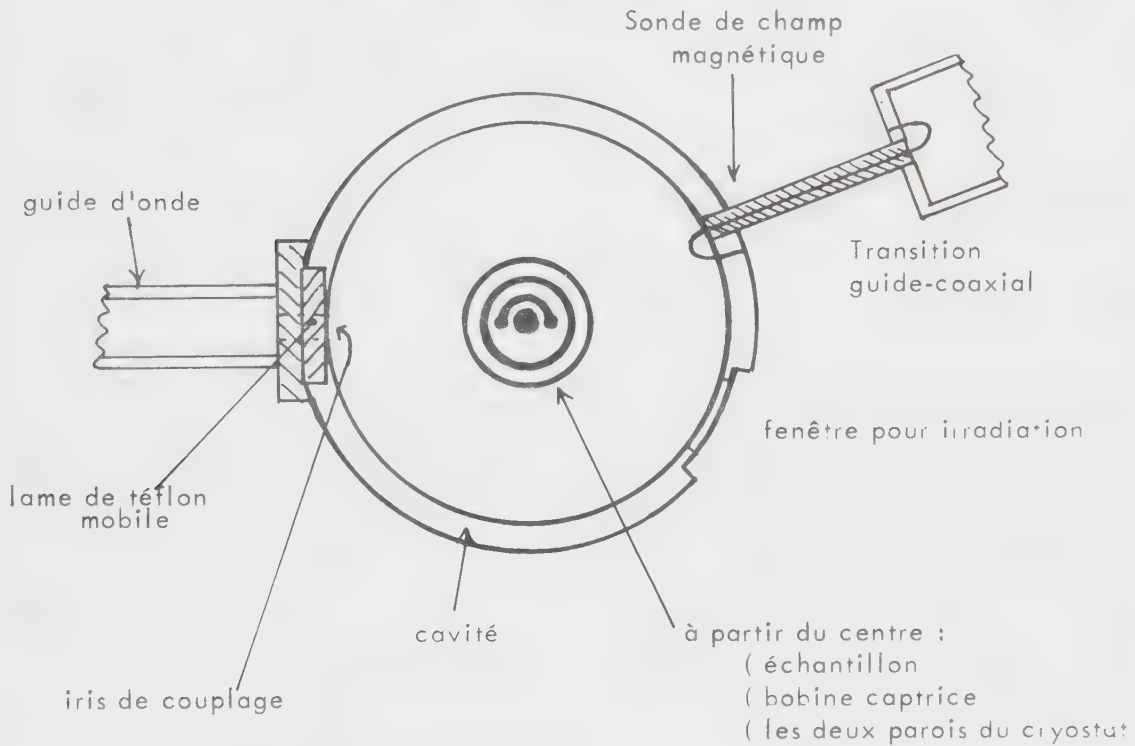


Fig. II-10. Coupe dans le plan médian de la Cavité TE 011 avec fenêtre

δ) L'accord électrique de la cavité :

Afin d'obtenir le champ magnétique micro-onde le plus intense au niveau de l'échantillon, il est nécessaire d'optimiser le couplage de la cavité au guide d'onde et d'ajuster le volume de la cavité. Le couplage au guide d'onde est assuré d'une part, par l'iris fixe (cavité γ_1 et cavité γ_2) ou variable (cavité γ_3) et d'autre part, par l'adaptateur placé en amont de la cavité, à la sortie du dispositif modulateur. Le volume intérieur de la cavité est ajusté en agissant sur le fond inférieur. Quand l'accord optimal est atteint, la puissance transmise par la sonde de champ magnétique est maximale.

Un test de résonance magnétique sur un échantillon standard permet de s'assurer que les réglages concernent le mode TE 011 souhaité et que le spectromètre possède sa sensibilité nominale. La figure (II-10) montre la sonde permettant la mesure du champ magnétique intérieur à la cavité. Le couplage, côté cavité, est très lâche afin de perturber le moins possible la cavité ; le couplage, côté transition guide-coaxial est au contraire très serré afin de bénéficier de toute la puissance transmise. La fréquence du magnétron peut éventuellement être retouchée afin que l'échantillon - test produise le signal maximum.

Tous ces réglages permettent d'obtenir l'accord électrique optimal de la cavité.

Ε) La bobine caprice et son système d'accord :

Ε 1 - Les problèmes à résoudre :

Le rôle de la tête caprice est de fournir au dispositif de détection une tension maximale compatible avec un signal parasite et un bruit minima. Il faut satisfaire aux exigences contradictoires suivantes :

- nombre maximal de spires
- volume minimum de matériau conducteur dans la cavité
- facteur de qualité maximal
- facteur de remplissage par l'échantillon maximal
- effet d'antenne minimal.

Les bobines utilisées correspondent à un compromis entre toutes ces exigences.

Ε 2 - Les bobines utilisées :

La bobine caprice dans le cas de la cavité rectangulaire a déjà été décrite en partie (X1) ; située à l'extérieur des parois, elle nécessite un blindage efficace.

Dans les cavités cylindriques, la bobine caprice, placée à l'intérieur, est de ce fait blindée par les parois de la cavité. La forme et le support de la bobine doivent être adaptés à l'échantillon et aux conditions de l'expérience. Ainsi avons-nous adopté les dispositions suivantes :



- 1 - Forme "de selle de cheval" symétrique : le support peut être un support en téflon, le tube porte-échantillon ou la queue externe ou interne du cryostat ;
(études à la température ambiante)



- 2 - Forme "de selle de cheval" non symétrique : le support est constitué par le tube porte-échantillon ou par la queue interne ;
(études dans les montages à température variable et sur les échantillons en tubes scellés)



- 3 - Forme de "bouclier" symétrique : le support est l'échantillon lui-même ou la capsule porte-échantillon.
(études sur les monocristaux)

Nous avons essayé des fils de nature et de section variables. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un fil de cuivre émaillé de 1/10 mm de diamètre, dont les spires sont collées avec une colle rigoureusement diamagnétique. Trois bobines permettent de couvrir la gamme 0,1 MHz - 10 MHz. Les caractéristiques d'une bobine de 8 spires sont les suivantes :

- facteur de qualité : 25
- fréquence centrale : 2 MHz
- accord entre 0,8 et 6,5 MHz

3 - Système d'accord :

Les connexions de la bobine à la boîte de capacités présentent une longueur, une inductance et une capacité minimales. La capacité d'accord, à condensateurs fixes et variables, couvre la plage 100 pF à 10 nF en 16 gammes. (Cf figure II-11)

Nous avons essayé la technique du "multiplicateur de Q" (Ha-51), qui permet théoriquement d'augmenter le facteur de surtension et d'amplifier le signal à toute fréquence. L'augmentation du signal parasite n'a pas apporté, dans le cas des signaux faibles (de l'ordre du microvolt) une amélioration notable du rapport Signal sur Bruit.

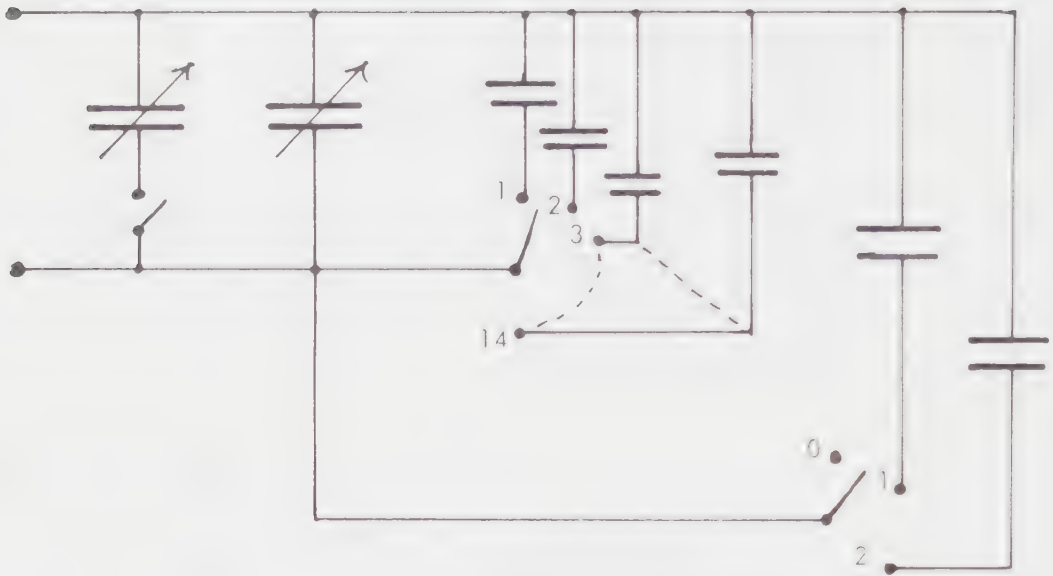


Fig. II-11. Schéma de principe de la capacité d'accord de la bobine captrice

b - LES CIRCUITS ELECTRONIQUES ET LE MONTAGE OPTIQUE :

b₁ - Problèmes posés et solutions adoptées pour la détection et l'amplification du signal :

Les spins de l'échantillon induisent dans la bobine captrice une force électromotrice faible, de l'ordre du nanovolt dans le cas des faibles concentrations en centres paramagnétiques (Cf. figure II-12)

Ce signal est trop petit pour être exploitable. Aussi procède-t-on obligatoirement à l'accord de la bobine captrice ce qui multiplie le signal par un facteur de surtension compris entre 20 et 50. Ce signal, qui possède la fréquence de la modulation du champ micro-onde est accompagné d'un bruit "blanc" et d'un signal parasite à la fréquence de modulation (Gr-58). Ce signal parasite résulte du couplage entre le générateur de modulation et le récepteur (Bo-73) (Al-73). Il subsiste en effet quand on supprime le champ micro-onde et s'élimine quand on annule la polarisation alternative de la diode modulatrice. La force électromotrice induite dans la bobine captrice a une équation

de la forme :

$$A \exp j(\Omega t + \phi) + A' \exp j(\Omega t + \psi)$$

soit

$$A \left[1 + \frac{A'}{A} \exp j(\psi - \phi) \right] \exp j(\Omega t + \phi) \quad (II-1)$$

Il apparaît donc que l'effet du signal parasite est négligeable dans deux cas : lorsque son amplitude A' est petite devant l'amplitude A du signal de résonance et lorsque les deux signaux sont en quadrature.

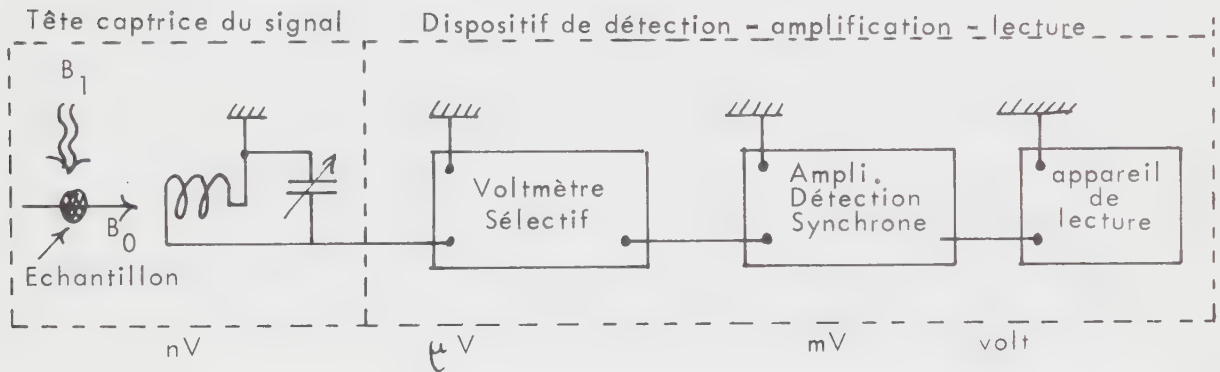


Fig. II-12. Diagramme montrant l'évolution du signal de résonance, de sa valeur initiale (f.é.m. induite dans la bobine captrice) à sa valeur finale (tension appliquée à l'appareil de lecture).

Le signal parasite tend à croître avec la fréquence. Il devient généralement gênant aux fréquences supérieures à 10 MHz. Un blindage efficace, une "bonne terre", une étude soignée, typiquement expérimentale, des circuits de masse permettent de réduire l'amplitude du bruit blanc et d'abaisser le niveau du signal parasite aux fréquences élevées. Le signal est extrait du bruit qui l'accompagne grâce au dispositif de détection et d'amplification dont les rôles sont :

- d'augmenter le rapport signal sur bruit
- d'amplifier le signal
- de transformer le signal à la fréquence de modulation en un signal continu afin de pouvoir l'enregistrer.

Pour parvenir à ces résultats nous avons adopté :

- une amplification sélective pour chaque fréquence de modulation,
- une amplification à détection synchrone,
- une fréquence optimale pour la détection synchrone afin de minimiser le bruit électronique (fréquence de l'ordre du kHz).

La double modulation du champ hyperfréquence qui en résulte présente les avantages suivants :

- l'amplitude du signal est proportionnelle à l'absorption (dans le spectromètre classique, le signal est proportionnel à la dérivée de l'absorption par suite de la modulation rapide du champ Zeeman (A1-68)),
- la sensibilité du spectromètre ne dépend pas de la largeur de la raie,
- la ligne de base ne présente plus de dérive lente,
- la modulation basse fréquence du champ hyperfréquence peut atteindre le taux de 100 % ce qui fournit le signal optimum,
- le taux de modulation haute fréquence peut atteindre 47 % tout en conservant une modulation sinusoïdale.

b₂ - Appareils utilisés pour la détection et l'amplification du signal :

1 - amplificateurs sélectifs à large bande :

- dans la gamme 10 kHz - 30 MHz nous avons utilisé un microvoltmètre sélectif RHODE et SCHWARZ de type USVH à deux changements de fréquence.

Cet appareil présente les caractéristiques suivantes :

- gamme de fréquences : 10 kHz - 30 MHz
- bande parasite : 5 kHz
- impédance d'entrée : de 50 Ω à 500 k Ω et 20 pF
- niveau HF mesurable à l'entrée : 0,2 μ V à 1 V en 9 gammes
- lecture directe du niveau HF sur un galvanomètre
- bande parasite de l'amplificateur BF comprise entre 100 kHz et 2 kHz.

- dans la gamme 10 Hz - 150 kHz nous avons utilisé un microvoltmètre sélectif PAR modèle 121 présentant les caractéristiques ci-dessous :

- gamme de fréquences : 1,5 Hz - 150 kHz
- sélectivité réglable (Q ajustable de 5 à 25)
- niveau mesurable à l'entrée : 15 gammes, du calibre $10\ \mu\text{V}$ au calibre 500 mV
- impédance d'entrée : 10 M Ω et 30 pF.

2 - amplificateur à détection synchrone :

La détection de phase du signal de résonance est assurée par l'amplificateur PAR modèle 121 assumant plusieurs fonctions. Cet appareil, considéré comme amplificateur à détection synchrone, fournit la tension de référence nécessaire à la modulation BF du champ hyperfréquence. Son entrée est connectée à la sortie BF du microvoltmètre USVH. Les autres caractéristiques importantes de cet appareil sont :

- fréquence de détection synchrone : de 1,5 Hz à 150 kHz
- sensibilité (la même que pour l'usage en microvoltmètre sélectif)
- constantes de temps (de filtrage après détection) : de 1 ms à 100 s
- déphasage entre référence et signal variable entre 0° et 360° .

b_3 - Dispositif de lecture et d'enregistrement :

Pour les forts signaux (supérieurs à $3\ \mu\text{V}$) l'amplificateur à détection synchrone n'est pas nécessaire et le signal peut être lu directement sur le galvanomètre du voltmètre sélectif.

Pour les signaux faibles (inférieurs à $3\ \mu\text{V}$) le signal peut être lu sur le galvanomètre de l'amplificateur à détection synchrone.

Les mesures précises sur le spectre (largeur de raie, position des raies, forme de la raie, détermination de la concentration) nécessitent l'enregistrement et dans certains cas la dérivation préalable du signal d'absorption. L'enregistreur XY utilisé est un enregistreur potentiométrique SEFRAM type TRVAM ; le déplacement de la table est proportionnel au champ appliqué.

Le dérivateur, construit par nos soins, s'insère entre la sortie BF de l'amplificateur et l'enregistreur. Les circuits de filtrage et de dérivation sont à résistances et capacités. Un amplificateur opérationnel, à contre réaction réglable permet d'ajuster la bande passante. La figure (II-13) en donne le schéma de principe. Il possède les caractéristiques suivantes :

- constante de temps réglable entre 1 et 10 s
- sensibilité $40 \mu V$.

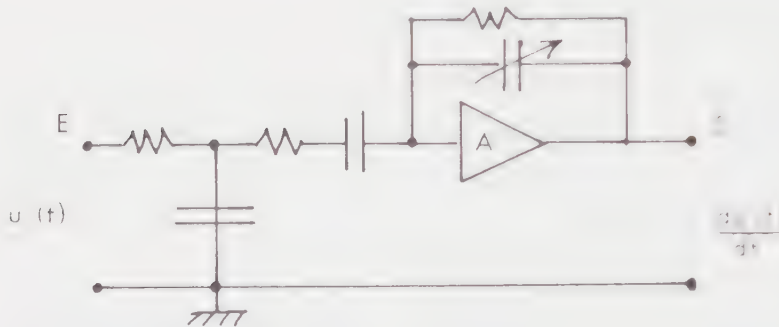


Fig. II-13. Schéma de principe du dérivateur

b₄ - Source de champ Zeeman :

Le champ statique est fourni par un électro-aimant BRUKER type BE 10 C 8. Les pièces polaires, de diamètre 100 mm, se terminent par des surfaces planes et polies dont le parallélisme est ajustable. L'entrefer est réglable entre 5 et 100 mm. Des bagues magnétiques (ring-shims), vissées sur les pièces polaires, corrigent les effets de bord. L'homogénéité relative est de 10^{-5} à l'intérieur d'un cylindre de révolution autour de l'axe des pôles, de rayon 1 cm et de longueur 2 cm.

L'électro-aimant est alimenté par une alimentation FONTAINE présentant une stabilité en courant de 10^{-5} . Un potentiomètre à 2000 points permet de régler le courant entre 0 et 10 A.

Un dispositif de balayage lent permet de choisir la vitesse de balayage (30 vitesses correspondant à des durées de balayage étalées entre 0,5 mn et 4000 mn) et l'amplitude de balayage (entre 0 gauss et le champ maximal).

b₅ - Source d'irradiation :

1 - Problèmes posés par l'irradiation UV :

Les molécules organiques dont on cherche à exciter la phosphorescence doivent être irradiées par un flux d'intensité et de longueur d'onde optimales (Hu-61) (Gl-69). Dans le cas du naphthalène, par exemple, seules les radiations de longueur d'onde de 3100 Å font passer les molécules dans l'état triplet.

Afin d'éviter l'échauffement non uniforme de l'échantillon, une consommation excessive du fluide cryogénique et certains processus de photochimie (Al-68), la lumière doit traverser un filtre. Celui-ci est choisi en fonction des spectres d'absorption de l'échantillon et d'émission de la lampe. La diminution du nombre de centres paramagnétiques par diverses recombinaisons (décomposition du solvant, formation d'états triplets complexes, etc...) (Si-65)) est évitée par le choix du solvant, de la puissance de la lampe et par l'efficacité du filtrage. La pureté du solvant utilisé influe sur la stabilité et le nombre des molécules dans l'état triplet. Les effets dus à l'oxygène sont réduits quand l'échantillon est contenu dans un tube de quartz scellé sous atmosphère inerte (argon) (Gl-69).

L'incidence des rayons lumineux et la concentration de la lumière jouent un grand rôle dans l'excitation de la phosphorescence. Nous avons finalement opté pour l'éclairage latéral, préférable du point de vue optique à l'éclairage par le fond du tube (Al-68). La figure (II-14) donne la disposition des différents éléments du dispositif.

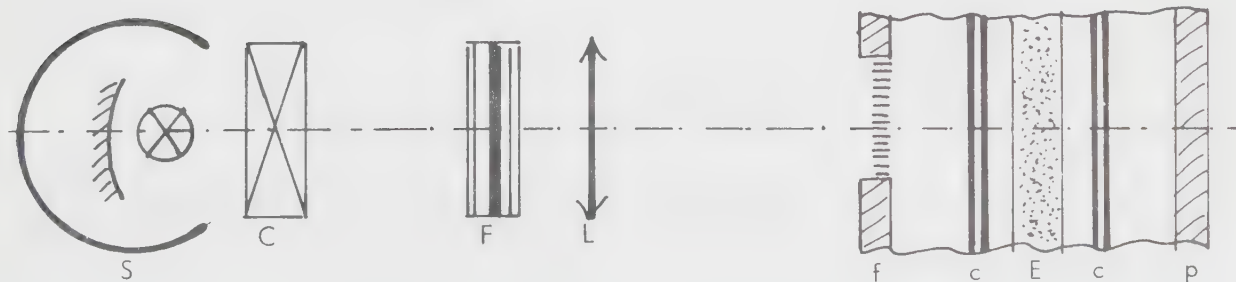


Fig. II-14. Schéma du dispositif d'irradiation (coupe dans le plan vertical passant par l'axe de l'échantillon et de la cavité).

- S source d'irradiation UV
- C système condenseur en quartz muni de diaphragme et de filtres permettant de supprimer l'irradiation
- F dispositif de filtrage
- L lentille de focalisation
- f système de fentes fines horizontales constituant la paroi de la cavité au niveau de l'échantillon
- c cryostat
- E échantillon et tube de quartz suprasil
- p paroi pleine de la cavité

2 - Matériel utilisé :

La source est une lampe à vapeur de mercure haute pression, type OSRAM HBO 200 W, de puissance 200 watts. Cette lampe est située dans une lanterne ventilée par convection naturelle constituant une protection efficace contre l'éventuel éclatement du tube. Un miroir envoie la lumière sur un condenseur en quartz de distance focale 10 cm. L'ouverture du faisceau est de 30 mm. Un diaphragme et un ensemble de filtres permettent de supprimer ou de régler l'intensité d'irradiation. L'alimentation de la lampe en courant continu procure un arc stable et assure la longévité de la lampe. Le dispositif de filtrage, réalisé par nos soins, possède une épaisseur totale de 15 mm ; il comprend :

- un filtre MTO H 325 a de diamètre 50 mm et d'épaisseur 2 mm, refroidi par circulation d'eau ; le jeu vertical et latéral du filtre dans son logement évite tout risque de rupture ;
- deux lames à faces parallèles en quartz d'épaisseur 2 mm.

La lentille de focalisation, en quartz, possède une distance focale de 20 mm et une ouverture de 45 mm.

Le système de fentes fines comprend 36 fentes d'épaisseur 0,3 mm et distantes de 0,3 mm, taillées dans la paroi de la cavité micro-onde ; ce système assure un éclairage uniforme de l'échantillon.

Lors de l'irradiation, on forme l'image de l'arc à travers le condenseur sur l'axe de l'échantillon en utilisant les plans antiprincipaux de la lentille intermédiaire.

c - LE MONTAGE CRYOGENIQUE :

c₁ - Problèmes posés et solutions adoptées :

Il s'agissait de porter à une température très basse le volume expérimental en évitant la diminution du rapport Signal / Bruit et en proscrivant toute consommation exagérée en fluide cryogénique. Nous avons choisi la technique du cryostat en "doigt de gant" ; la figure (II-9) montre le schéma de principe des deux cryostats utilisés ; les accessoires (réservoirs cryogéniques, écrans thermiques, enceinte de vide, etc ...) ne sont pas indiqués sur ces schémas.

Ce type de cryostat présente des avantages par rapport au cryostat classique contenant l'ensemble cavité - échantillon :

- la même cavité peut être utilisée à toute température
- les résonances parasites dues à très basse température aux impuretés des parois de cavité sont éliminées (A1-68)
- l'entrefer reste le même à toute température
- le support de la bobine caprice peut être constitué par l'une des queues du cryostat
- le changement d'échantillon se fait rapidement en cours de manipulation et le retour à l'ambiante de toute la tête caprice n'est pas nécessaire.

Il présente cependant quelques inconvénients : bulles qui augmentent le bruit de fond, coefficient de remplissage médiocre.

c₂ - Dispositifs cryogéniques :

1 - Dispositif à température constante ($T \geq 77^\circ \text{K}$)

La figure (II-15) représente le cryostat utilisé. La partie inférieure, en quartz suprasil poli, constitue le cryostat proprement dit. La partie supérieure en quartz ordinaire est argentée intérieurement. Pour éviter une condensation sur la queue externe, le vide doit être poussé à 10^{-5} mm de Hg avant la fermeture de l'enceinte.

Le vieillissement entraîne une diminution de la qualité du vide et il est nécessaire périodiquement de refaire argenture et vide.

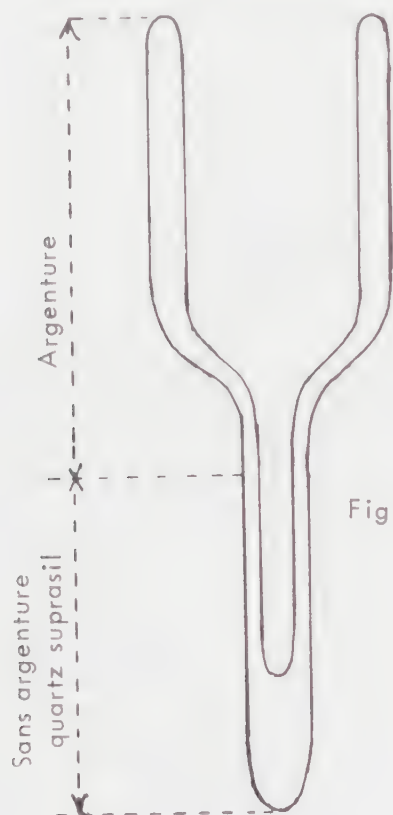


Fig. II-15. Le cryostat à température constante

2 - Dispositif à température variable ($T \geq 4,2^\circ \text{K}$)

L'ensemble du dispositif a été entièrement réalisé et mis au point au laboratoire par nos soins. La figure (II-16) donne le schéma de principe ; la figure (II-17) représente le cryostat proprement dit avec les brides de raccordement à la partie supérieure et le dispositif de régulation de la température ; la figure (II-18) schématise un type de canne porte-échantillon.

Le principe de fonctionnement de l'installation est le suivant. Le fluide cryogénique choisi est introduit par un gicleur dans le conduit d'alimentation de l'échangeur. A la sortie du gicleur il se présente sous forme gazeuse ou liquide selon la température. Le débit du gicleur peut être contrôlé en faisant varier la différence de pression entre la "sortie dégazage fours" et "l'entrée remplissage". Le système comprend deux échangeurs ; l'échangeur supérieur permet un préchauffage des vapeurs ; l'échangeur inférieur, situé très près du volume expérimental (1) assure la régulation de température. Une résistance chauffante ("Four") est bobinée autour de chaque échangeur.

(1) défini comme la portion de la queue interne, pénétrant dans la cavité micro-onde.

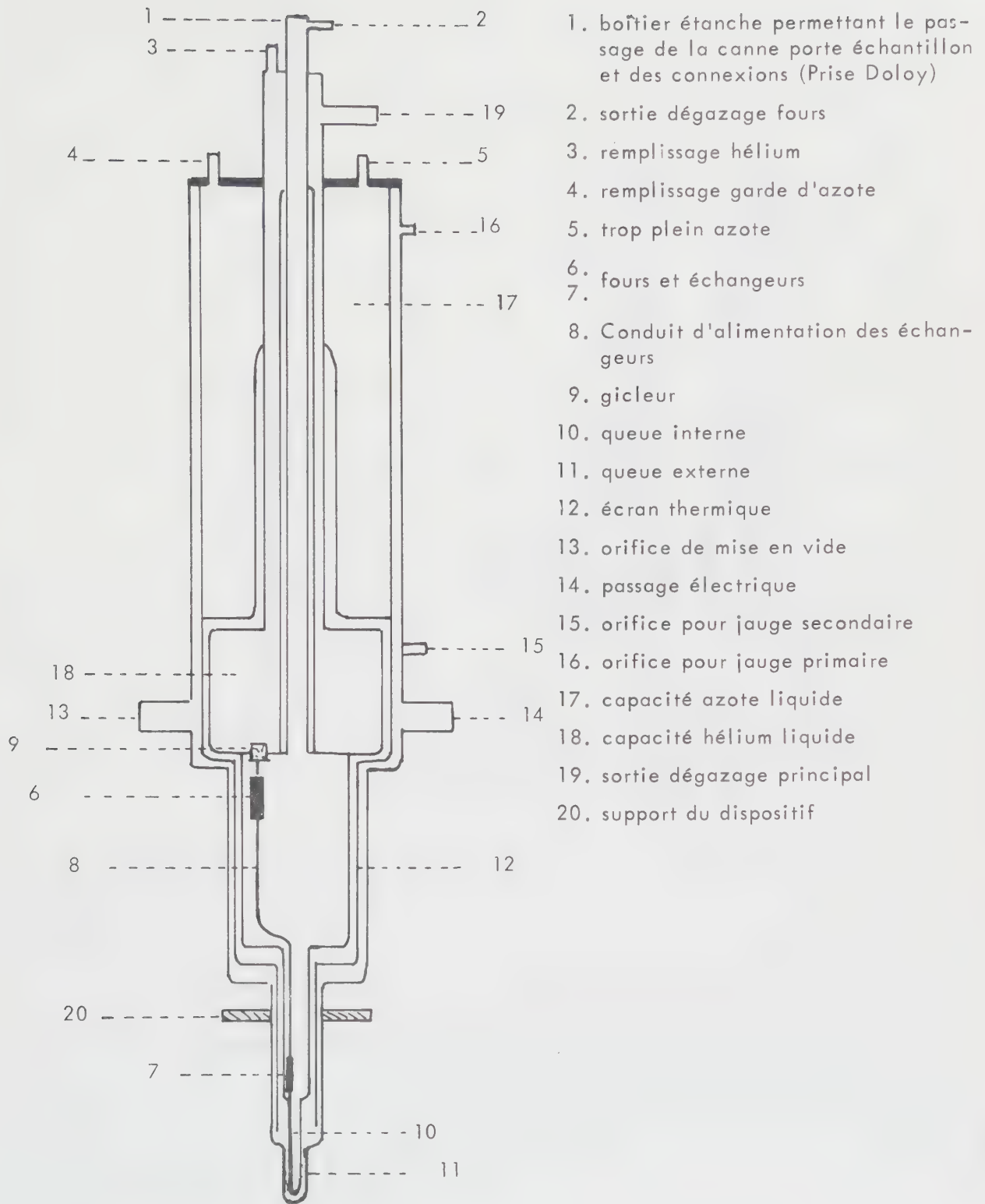


Fig. II-16. Schéma de principe du dispositif à température variable

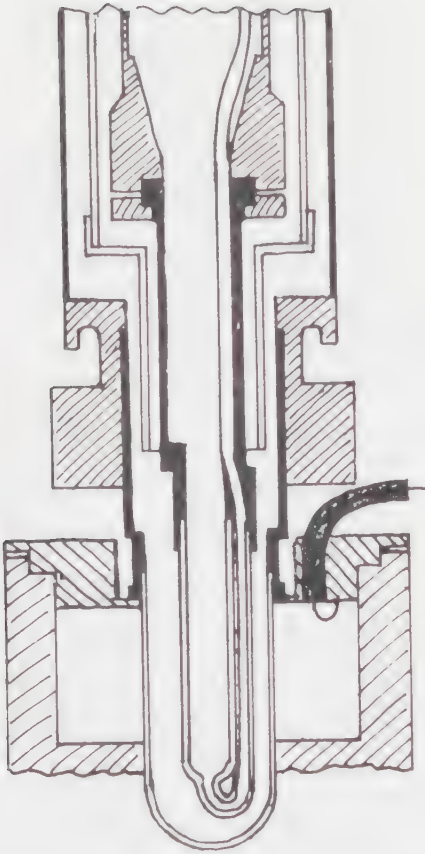


Fig. 11-17. Le cryostat à température variable : les deux queues en position dans la cavité et leurs brides de raccordement au corps supérieur (les joints d'étanchéité ne figurent pas sur ce schéma).



Fig. 11-18. Schéma de principe de la canne porte-échantillon

- i tube inox intérieur support du tube-échantillon E et de la Sonde S de mesure de la température
- e tube inox extérieur de guidage
- f fils de la sonde S

La sonde de régulation située près du four inférieur et en bon contact thermique avec l'échangeur permet de réguler la température. Le refroidissement de l'échantillon s'effectue par convection grâce aux vapeurs à température régulée qui passent dans le conduit latéral de la queue interne et débouchent au fond de l'enceinte expérimentale. Nous avons opté pour un variateur de température à conduction solide étant donné la diversité des échantillons étudiés en résonance magnétique. Ce mode de refroidissement présente aussi l'avantage de permettre un changement rapide d'échantillon alors que pour un variateur par conduction, le porte-échantillon placé en bon contact thermique avec l'échangeur nécessite un retour à la température ambiante pour chaque changement d'échantillon.

On peut distinguer six grandes parties dans l'ensemble de l'installation :

- Le cryostat proprement dit et le dispositif de raccordement au corps supérieur (figure II-17) :

Il comprend le système des 2 queues coaxiales et les brides de raccordement. Les queues ont été réalisées, à notre demande, par l'Atelier de Scelllements Céramique Métal de Marseille.

La queue interne (Cf. figure II-19) de conception originale, comprend un corps en quartz suprasil brasé sur une pièce en titane terminée par la bride de raccordement. L'étanchéité est assurée par un joint en métal indium.

La queue externe, plus simple, comporte elle aussi une bride en titane ; l'étanchéité est assurée par un joint torique.

- Le corps supérieur :

Il est réalisé en inox à l'exception de l'écran conducteur prolongeant la garde d'azote qui est en cuivre poli nickelé. Toutes les enceintes se raccordent par brasure au tube central. Les deux pièces cylindriques portant les queues sont fixées à la base du corps par des brides boulonnées. La garde d'azote a une capacité de l'ordre de 5 l. La capacité du réservoir interne est environ 2 l.

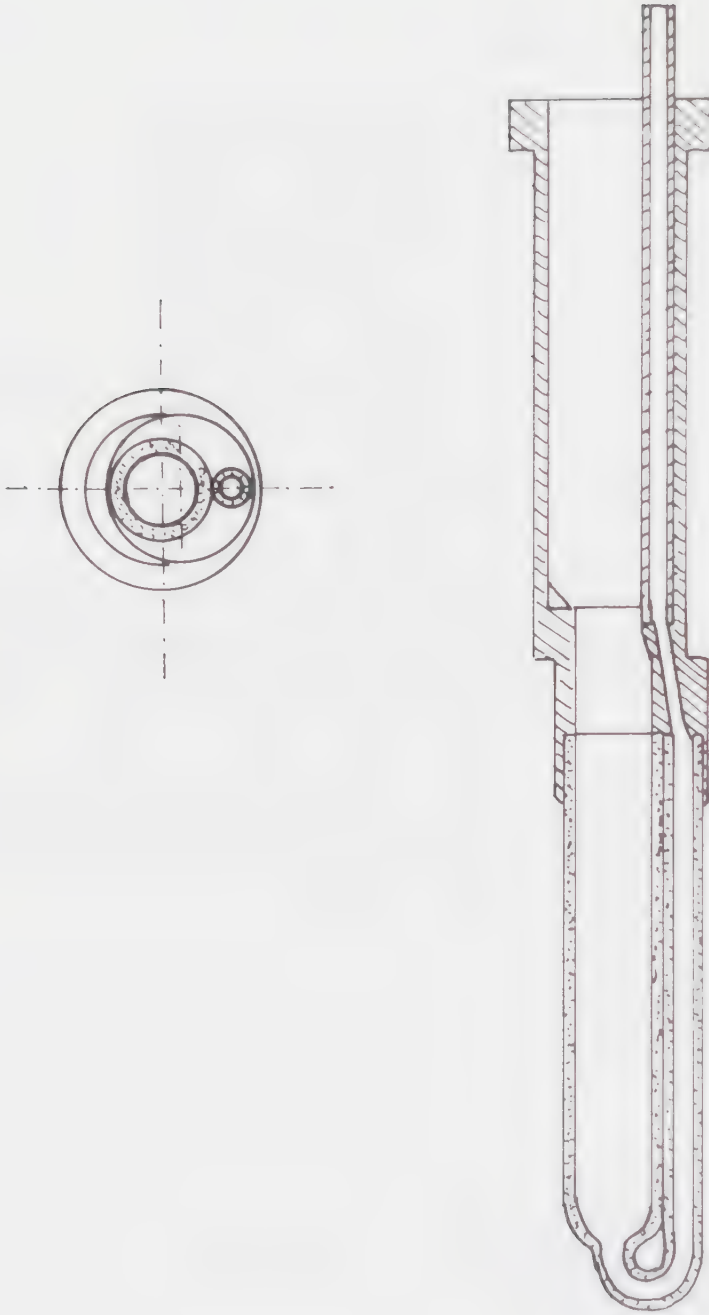


Fig. II-19. La queue interne du cryostat à température variable (Echelle 2)

- Le dispositif à vide comprend :

- une pompe à vide primaire SOGEV type BL 8 d'un débit de 8 m³/h
- une pompe à vide secondaire ALCATEL type 60 80 présentant une pression de flux maximal de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ mm de Hg et une vitesse de pompage constante de 200 l/s
- un baffle à eau
- un piège à azote liquide
- une vanne manuelle.

Le vide s'effectue par un seul orifice de diamètre 30 mm placé à la base du corps. Entre cet orifice et le piège à azote s'intercale la vanne et éventuellement un raccord souple. Le contrôle du vide est assuré par deux jauges, une jauge à vide primaire et une jauge à vide secondaire. On obtient après 24 heures de pompage $2 \cdot 10^{-5}$ mm de Hg à la température ambiante, un vide meilleur que $5 \cdot 10^{-6}$ mm de Hg à l'azote liquide et meilleur que 10^{-6} mm de Hg à l'hélium liquide. A la température de l'hélium liquide, une circulation d'azote sec ou une simple ventilation évite toute condensation.

- Le dispositif de régulation et de mesure de la température :

La sonde de régulation est une sonde à l'arséniure de gallium (AsGa) fournie par MERIC ; son étalonnage n'est pas indispensable puisqu'elle sert à la régulation et non à la mesure de la température. Elle est raccordée à une régulation électronique MERIC - VISELE modèle MV 2000 à quatre amplificateurs opérationnels, comportant une action proportionnelle et dérivée. La figure (II-20) indique le schéma de principe de la régulation. Le principe du fonctionnement est le suivant : la sonde de régulation, de résistance $R_s(T)$, est insérée dans une branche d'un pont ultralinéaire. Quel que soit le déséquilibre du pont, le courant traversant la sonde est constant ($100 \mu A$). A l'équilibre du pont on a $R_t = R_d + R_s$ où R_d désigne la résistance affichée par la boîte à 4 décades de résistances de précision et thermostatée. La tension d'écart du déséquilibre du pont contrôle la température au niveau de la sonde en faisant varier le courant de chauffage jusqu'à satisfaire la relation $R_t = R_d + R_s$.

Quand la sonde est étalonnée on peut mesurer directement la température au niveau de l'échangeur à partir d'une lecture de la tension aux bornes de la sonde V_s ou de la résistance affichée R_d .

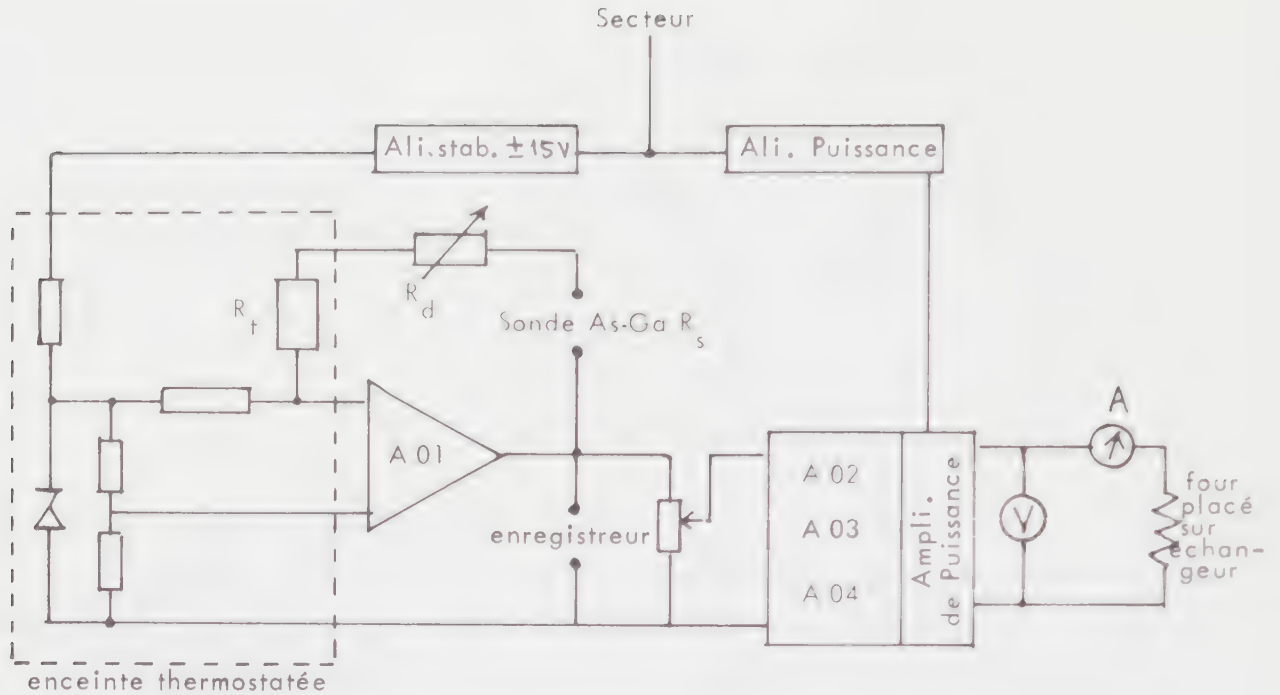


Fig. II-20. Schéma de principe de la régulation de température

Pour la mesure de la température au niveau de l'échantillon on peut utiliser au choix : un thermocouple, une résistance de platine ou de carbone ou une sonde AsGa étalonnée.

Le régulateur de température présente les caractéristiques suivantes :

- gamme de température : 1 à 400° K
- sonde AsGa 100 A $1,5 \cdot 10^{-4}$ W
- four 17Ω 50 W
- valeur de consigne : résistance à 4 décades de 1Ω de résolution
- précision de température : 0,02° K à 4° K ; 0,1° K à 300° K.

Compte tenu des pertes par rayonnement importantes au niveau des queues et en l'absence d'écran thermique entre les queues, nous avons déterminé la précision de température sur une durée de 20 mn au centre du volume expérimental.

Le tableau V indique les résultats obtenus à plusieurs températures. Ces performances, considérées comme suffisantes pour les expériences entreprises, peuvent être améliorées par différents procédés :

- introduction d'un écran thermique amagnétique de faibles pertes diélectriques permettant de diminuer les pertes par rayonnement ;
- augmentation de la surface d'échange thermique au niveau du four de régulation ;
- sonde de régulation située plus près du volume expérimental et en contact thermique avec les vapeurs.

Température	Précision de Régulation
$77^{\circ}\text{K} < T < 290^{\circ}\text{K}$	$\pm 0,3^{\circ}\text{K}$
77°K	_____
$4,2^{\circ}\text{K} < T < 77^{\circ}\text{K}$	$\pm 0,1^{\circ}\text{K}$
$4,2^{\circ}\text{K}$	_____

Tableau V - Précision de régulation de la température dans le volume expérimental sur une durée de 20 mn

- La canne porte-échantillon :

Plusieurs types de montage ont été utilisés selon le type d'échantillon et sa conductibilité thermique. La figure (II-18) donne le schéma d'une canne porte-échantillon utilisée dans le cas des verres organiques. Les contacts thermiques entre le tube inox, la sonde mesurant la température et le tube de quartz ont été ajustés au mieux.

- Les dispositifs annexes :

- jauges de niveau hélium
- vases cryogéniques avec accessoires
- siphons de transfert
- manomètre à mercure
- régulateurs de débit.

C - ETALONNAGE DU SPECTROMETRE

La fonction $S(\Omega)$ représente les variations du signal de résonance induit dans la bobine captrice en fonction de la pulsation de modulation pour un taux de modulation t_{ir} constant et un champ magnétique B_{1r} constant. A condition de considérer un nombre de centres utilisables sans déformation de la raie (Vi-73) et de satisfaire à la condition $(\Omega T_2)^2 \ll 1$ (Vi-73), le signal $S(\Omega)$ s'écrit, en l'absence de saturation :

$$S(\Omega) = t_{ir} B_{1r}^2 \chi'' F(\Omega) \quad (11-2)$$

Rappelons que la fonction $F(\Omega)$ dans le cas $T_1 \gg T_2$ a pour expression :

$$F(\Omega) \propto \Omega T_2 (1 + \Omega^2 T_1^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (11-3)$$

Expérimentalement, nous mesurons la fonction $S'(\Omega)$ représentant le signal à l'entrée du voltmètre sélectif dans le cas des signaux forts ou à l'entrée de l'amplificateur à détection synchrone dans le cas des signaux faibles, pour le taux de modulation mesuré t_{im} et le champ hyperfréquence B_{1m} . Pour obtenir $S(\Omega)$ à partir de $S'(\Omega)$ il est donc indispensable de déterminer la fonction de correction :

$$G(\Omega) = \frac{S(\Omega)}{S'(\Omega)} \quad (11-4)$$

Désignons par $q(\Omega)$ le facteur de qualité du circuit accordé d'entrée (bobine captrice en parallèle sur sa capacité d'accord) et par $H(\Omega)$ la fonction de transfert du système de détection-amplification dans le langage des automaticiens. Le signal mesuré $S'(\Omega)$ s'écrit alors, dans le cas des signaux faibles :

$$S'(\Omega) = S(\Omega) q(\Omega) H(\Omega) \left(\frac{B_{1m}}{B_{1r}} \right)^2 \frac{t_{im}}{t_{ir}} \quad (11-5)$$

où $H(\Omega)$ représente la fonction de transfert du voltmètre sélectif.

On en déduit la fonction de correction globale

$$G(\Omega) = \frac{S(\Omega)}{S'(\Omega)} = q^{-1}(\Omega) H^{-1}(\Omega) \left(\frac{B_{1r}}{B_{1m}} \right)^2 \frac{t_{ir}}{t_{im}} \quad (11-6)$$

Le signal $S(\Omega)$ est donc relié au signal mesuré par l'équation :

$$S(\Omega) = S'(\Omega) q^{-1}(\Omega) H^{-1}(\Omega) \left(\frac{B_{1r}}{B_{1m}} \right)^2 \frac{t_{ir}}{t_{im}} \quad (11-7)$$

où nous voyons apparaître quatre types de correction :

- a) correction due au facteur de qualité du circuit accordé
- b) correction due à la variation du taux de modulation par rapport à la valeur de consigne
- c) correction due à la variation du champ B_1 par rapport à la valeur de consigne
- d) correction due à la fonction de transfert du voltmètre sélectif dans le cas des signaux faibles.

a) Détermination du facteur de qualité du circuit accordé :

Nous avons testé plusieurs méthodes :

- méthode de la bande passante (Pe-64)
- méthode du Q -mètre (Ge-68)
- méthode de la bobine auxiliaire, extérieure à la cavité.

Ces différentes méthodes qui déterminent toutes le facteur de qualité $q(\Omega)$ dans les conditions de l'expérience (bobine captrice montée dans son blindage et avec son échantillon) donnent des résultats comparables. La méthode de la bobine auxiliaire a été choisie pour sa simplicité. Le montage pratique est celui de la figure (II-21).

Dans la gamme de fréquences correspondant à la bande passante du circuit accordé, on peut écrire :

$$\frac{U(\Omega)}{u(\Omega)} \propto q(\Omega) \quad (II-8)$$

La valeur du rapport $\frac{U}{u}$ est fonction des positions respectives des bobines mais pour des positions fixes, la proportionnalité est indépendante du niveau de $u(\Omega)$.

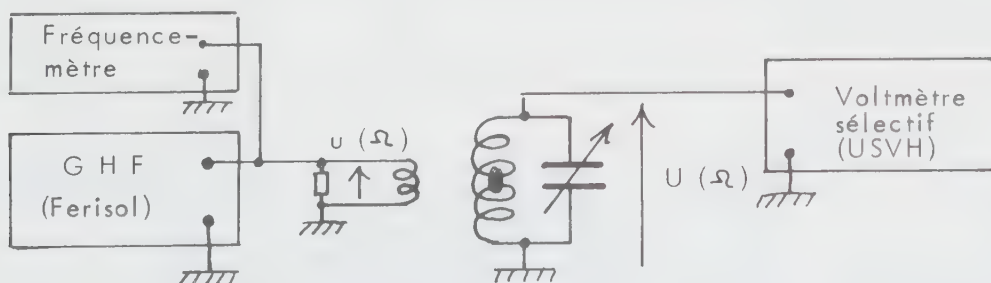


Fig. II-21. Schéma de montage pour la détermination du facteur de qualité $q(\Omega)$ du circuit oscillant d'entrée

b) Correction due à la variation du taux de modulation par rapport à la valeur de consigne :

Si l'on désigne par t_e le taux de modulation de l'onde à l'extérieur de la cavité et par t_i le taux de modulation "vu" par les spins, l'effet de filtrage de la cavité se traduit par la relation (Lo-71) :

$$\frac{t_i}{t_e} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2Q\Omega}{\omega}\right)^2}} \quad (11-9)$$

où ω et Q désignent respectivement la pulsation du champ hyperfréquence et le facteur de surtension de la cavité.

On peut expérimentalement choisir entre plusieurs modes opératoires :

- maintenir le taux externe constant et appliquer la formule (11-6) pour déterminer t_{im} ;
- maintenir le taux interne constant à sa valeur de consigne t_{ir} ;
- mesurer le taux interne t_{im} pour chaque fréquence de modulation et corriger le signal mesuré $S'(\Omega)$.

Après avoir vérifié que ces modes opératoires donnent des résultats comparables, nous avons choisi de fixer le taux externe de modulation puis, pour chaque fréquence, de mesurer le taux interne t_{im} . Pour des taux assez faibles, à condition de se placer dans la zone de détection quadratique de la diode détectrice et pour le même point de fonctionnement, le taux de modulation peut être caractérisé par (Sn-63) (Da-66) :

$$t_i(\Omega) \propto V_{\Omega}(\Omega) \quad (11-7)$$

où $V_{\Omega}(\Omega)$ désigne la composante alternative de la tension détectée, mesurée pour la même composante continue $V=$. Le montage utilisé est schématisé sur la figure (11-22).

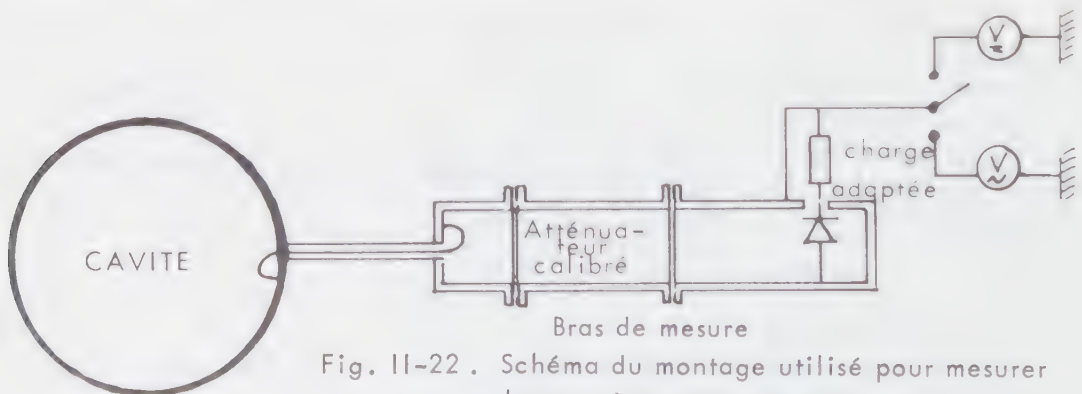


Fig. 11-22 . Schéma du montage utilisé pour mesurer le taux interne de modulation

c) Correction due à la variation du champ B_1 par rapport à la valeur de consigne :

L'échantillon étant à la résonance magnétique, la composante continue de la tension détectée demeure constante si le champ B_1 vu par les spins reste inchangé. En cours de mesure, on peut avoir une légère variation du champ B_1 (variation due par exemple à une modification de la composante continue de l'onde incidente quand la pulsation Ω est changée). Il en résulte une variation de la tension détectée.

Le rapport $\frac{V_r}{V_m} \propto \left(\frac{B_{1r}}{B_{1m}}\right)^2$ permet dans chaque mesure, de calculer le signal correspondant à la même valeur B_{1r} du champ au niveau de l'échantillon.

d) Détermination de la fonction de transfert du voltmètre sélectif dans le cas des signaux faibles :

La fonction $H(\Omega)$ dépend de la fréquence de modulation, du niveau du signal de sortie et des impédances du montage. Nous pouvons déterminer cette fonction dans les mêmes conditions de fréquence, de niveau et d'impédances que lors de la mesure du signal $S'(\Omega)$ en procédant de la manière suivante : on substitue au signal de résonance, à l'aide de la bobine auxiliaire, une tension à la même fréquence de modulation ; les appareils ont les mêmes calibres que lors de la mesure de $S'(\Omega)$; on règle la tension $U(USVH)$ appliquée au voltmètre sélectif jusqu'à obtenir une tension $U(PAR)$ lue sur l'amplificateur à détection synchrone égale à $S'(\Omega)$. On a alors :

$$H(\Omega) \propto \frac{U(PAR)}{U(USVH)} \quad (II-10)$$

Remarque : On a procédé (Réf. Chapitre III) à un étalonnage purement physique (Pe-64) utilisant un échantillon à T_1 très court. La fonction $S(\Omega)$ est alors une droite passant par l'origine pour les pulsations Ω telles que $\Omega < 1/2 T_1$. On vérifie que l'étalonnage correspondant à l'équation (II-4) donne bien une droite.

e) Sensibilité du spectromètre du point de vue relaxation :

Soit σ la sensibilité limite permettant l'observation d'une raie de RPE avec un rapport Signal/Bruit égal à l'unité. Pour effectuer des mesures de relaxation la raie doit être parfaitement extraite du bruit (Rapport Signal/Bruit ≥ 10).

La sensibilité, c'est-à-dire le nombre de centres observables pour une raie de largeur un gauss, prend alors la valeur $\sigma' \approx 10\sigma$. Dans le spectromètre à modulation la courbe $S(\Omega)$ montre qu'il y aura une perte artificielle de sensibilité quand $\Omega \ll 1/T_1$. En pratique, il est difficile de moduler à des fréquences supérieures à 10 MHz. Ainsi pour $T_1 \leq 10^{-8}$ s, le signal correspondant à la fréquence limite 10 MHz reste-t-il proportionnel à T_1 ? Le rapport Signal/Bruit diminue et la sensibilité σ' s'écrit alors :

$$\sigma' \propto \frac{1}{T_1} \quad (II-1)$$

Dans ces conditions, on peut admettre que, pour $T_1 \geq 10^{-7}$ seconde, la sensibilité σ' du spectromètre sera 10σ soit 10^{14} centres / gauss. Par suite, pour $T_1 < 10^{-7}$ seconde, la relation (II-1) devient :

$$\sigma' = 10^{14} \cdot \frac{10^{-7}}{T_1}$$

soit

$$\sigma' \approx 10^7 T_1^{-1}$$

Le tableau VI indique la sensibilité du spectromètre en fonction du temps de relaxation à mesurer. Les valeurs qu'il indique sont relatives à la température ambiante. Aux températures inférieures, la sensibilité devient meilleure que celle indiquée dans le tableau puisque le rapport Signal/Bruit croît quand la température s'abaisse.

T_1 (s)	σ' $\frac{\text{centres}}{\text{gauss}}$
10^{-5}	10^{14}
10^{-6}	10^{14}
10^{-7}	10^{14}
10^{-8}	10^{15}
10^{-9}	10^{16}

Tableau VI - Sensibilité en centres/gauss du spectromètre en fonction de la valeur T_1

D - APPLICATIONS DIVERSES

La mise au point du spectromètre à modulation nous a conduit à plusieurs résultats applicables à d'autres problèmes.

a - EN ELECTRONIQUE :

a₁ - Détermination originale du facteur de qualité d'une cavité ou d'un circuit oscillant (Lo-71) :

L'atténuation du taux de modulation à l'intérieur de la cavité quand la pulsation croît, nous a conduit à une méthode originale de mesure du facteur qualité Q d'un circuit accordé. La figure (II-23) montre le principe de la détermination du facteur de qualité. Rappelons l'expression du taux relatif t_i/t_e :

$$\frac{t_i}{t_e} = \left[1 + \left(\frac{2Q\Omega}{\omega} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (II-6)$$

La pente p de l'asymptote vérifie l'équation

$$Q = \frac{fp}{2} \quad \text{ou} \quad f = \frac{\omega}{2\pi}$$

Ainsi la mesure du facteur de qualité Q peut-elle se déduire de la loi de variation du taux relatif en fonction de la fréquence de modulation.

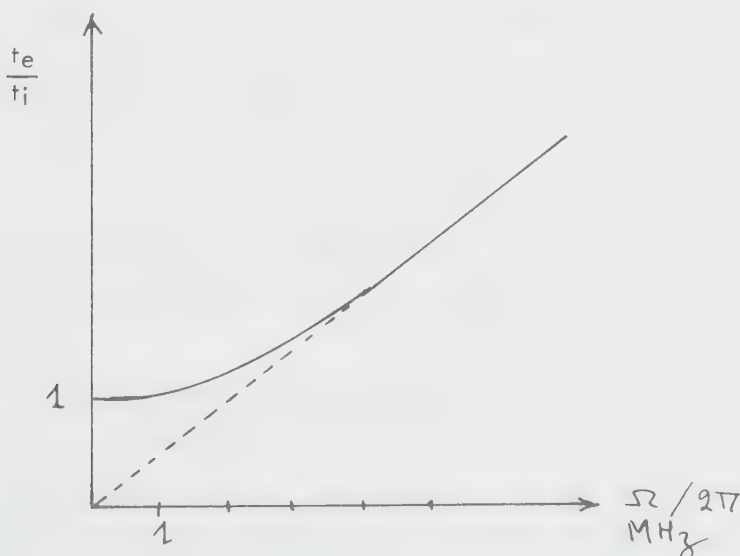


Fig. II-23. Courbe représentative du taux relatif t_i/t_e en fonction de la fréquence de modulation.

a₂ - Réalisation d'un amplificateur de grande sensibilité

(Commercialisation ANVAR - 1972) :

Cet appareil comporte :

- une amplification directe, à montage cascode d'entrée et à 9 transistors à faible bruit (FET)
- un filtre à quartz et une détection Sylvania
- un filtre actif à bande étroite (4 Hz) obtenu à l'aide d'un amplificateur opérationnel.

Cet appareil permet de détecter, pour un rapport Signal/Bruit de 2, une tension d'entrée de 70 nV.

a₃ - Détermination du nombre de centres maximal compatible avec la non déformation du spectre de RPE (VI-73) :

La variation ΔQ du facteur de qualité au cours du balayage de la raie de résonance produit un élargissement quand le nombre de spins est trop grand. Le nombre maximal de centres paramagnétiques compatible avec la non déformation du spectre a pour expression, dans le formalisme classique (BI-48),

$$N_R = \frac{6\pi kT}{h^2} \frac{\xi}{1-\xi} \frac{V_c}{G \omega_0} \frac{1}{\gamma^2 T_2 S(S+1)} \quad (II-11)$$

où ξ désigne la valeur limite de $\Delta Q/Q$ pour laquelle il n'y a pas d'élargissement appréciable.

a₄ - Réalisation d'une source hyperfréquence modulée en amplitude de haut niveau de puissance et à fort taux de modulation (CI, II-2 B) :

Nous avons cherché à obtenir une puissance incidente maximale, modulée en amplitude au taux de modulation maximal, en utilisant une diode à l'état solide. Cette recherche nous a conduit au montage avec té magique ou circulateur à ferrite (ces deux appareils fournissent des résultats sensiblement équivalents) ; la diode fonctionne en réflexion à fort niveau de puissance (plusieurs watts) ; nous avons obtenu 1,6 watts, modulés en amplitude à 40 % dans la gamme 2 - 15 MHz.

b - EN CRYOGENIE :

b₁ - Réalisation d'un écran thermique transparent aux champs magnétiques et minimisant les pertes par rayonnement :

Afin de réduire la consommation en fluide, quand on étudie des échantillons non irradiés, nous pouvons prolonger l'écran thermique métallique à la température de l'azote liquide par un écran qui peut être constitué soit de terphane enroulé, soit de nitrure de bore, soit de saphir. Les premiers essais effectués laissent prévoir un gain appréciable sur la consommation en fluide en même temps qu'un meilleur fonctionnement de la régulation de température.

b₂ - Réalisation d'un cryostat polyfluide permettant la régulation de la température dans différentes gammes :

Le cryostat proprement dit, de conception originale, permet l'utilisation de différents fluides cryogéniques : azote liquide, hélium liquide, néon liquide. C'est ainsi que l'on peut envisager de réguler, avec ce dispositif, dans différentes gammes de température :

- de 77° K à 300° K avec l'azote liquide
- de 4,2° K à 300° K avec l'hélium liquide
- de 25° K à 300° K avec le néon liquide.

REFERENCES

- (Ab-73) G. ABLART, Thèse spécialité, n° 1473, Toulouse (1973)
- (Al-68) R.S. ALGER, "Electron Paramagnetic Resonance Techniques and Applications", Interscience Publ., New-York, (1968)
- (Bo-73) P. BOUJOL, Thèse spécialité, n° 1441, Toulouse, (1973)
- (Cl-65) S. CLEMENT, J. PESCIA, C.R. Acad. Sci., 260, 2143, (1965)
- (Cl-67) S. CLEMENT, Rev. Phys. Appl., 2, 97, (1967)
- (Da-66) P. DAVID, "Cours de radioélectricité Générale", Eyrolles, (1966)
- (Ge-68) E. GEFFROY, "Considérations techniques sur l'emploi du Q mètre", FERISOL, (1968)
- (Gl-69) S.P. Mc GLYNN, T. AZUMI, M. KINOSHITA, "Molecular Spectroncopy of the triplet state", Prentice-Hall, N.J., (1969)
- (Go-70) J.C. GOURDON, P. LOPEZ, C. REY, J. PESCIA, C.R. Acad. Sci., 271, 288, (1970)
- (Go-72) J.C. GOURDON, Thèse Ing. Doc., n° 326, Toulouse, (1972)
- (Go-72) J.C. GOURDON, J. HERVE, P. LOPEZ, J. PESCIA, Brevet n° 72 08216, ANVAR, (1972)
- (Gr-58) P. GRIVET, A. BLAQUIERE, "Le bruit de fond", Masson, Paris, (1958)
- (Gr-68) J.Ph. GRIVET, C.R. Acad. Sci., 267, 692, (1968)
- (Ha-51) H.E. HARRIS, Electronics, may, (1951)
- (Ha-65) A.F. HARVEY, "Microwave Engineering", Acad. Press., London, (1965)
- (He-59) J. HERVE, J. PESCIA, M. SAUZADE, C.R. Acad. Sci. Paris, 259, 1486, (1959)
- (He-60) J. HERVE, J. PESCIA, C.R. Acad. Sci., Paris, 251, 665, (1960)
- (He-62) J. HERVE, J. PESCIA, C.R. Acad. Sci., Paris, 255, 2926, (1962)
- (Hu-61) C.A. HUTCHINSON, B. MANGUM, J. Chem. Phys., 34, 908, (1961)

- (Lo-71) P. LOPEZ, J.C. GOURDON, J. PESCIA, C.R. Acad. Sci. Paris, 273, 239, (1971)
- (Pe-65) J. PESCIA, Ann. Phys., 10, 389, (1965)
- (Pl-65) H. PLACE, C.R. Acad. Sci., 260, 2177, (1965)
- (Ra-58) G. RAOULT, "Les Ondes Centimétriques", Masson, Paris, (1958), p. 138-272
- (Si-65) S. SIEGEL, K. EISENTHAL, J. Chem. Phys., 42, 7, (1965)
- (Su-63) M. SUCHER, J. FOX, "Handbook of Microwave Measurements", J. Wiley, New-York, (1963)
- (Th-72) L. THOUREL, "Cours Hyperfréquences", Sup. Aéro., Toulouse (1972)
- (Va-65) VARIAN Associates, Technical Information Bulletin, Fall, (1965)
- (Vi-73) B. VIGOUROUX, J.C. GOURDON, P. LOPEZ, J. PESCIA, J. Phys.E, 6, 557, (1973)
- (Vi-73) B. VIGOUROUX, Thèse spécialité, n° 1375, Toulouse, (1973)

- CHAPITRE III -

LES VERIFICATIONS EXPERIMENTALES

III - 1. POSITION DU PROBLEME

III - 2. VERIFICATIONS PROPRES A LA METHODE ET A L'APPAREIL

A - ETALONNAGES PHYSIQUES

B - INDEPENDANCE DE LA MESURE PAR RAPPORT A LA PUISSANCE HYPERFREQUENCE

C - CONNAISSANCE PRECISE DE LA TEMPERATURE DE L'ECHANTILLON

D - COMPARAISON ENTRE PLUSIEURS DETERMINATIONS DU TEMPS T_1 A PARTIR DE LA COURBE $S(\Omega)$

III - 3. VERIFICATIONS PAR RAPPORT A D'AUTRES METHODES

A - CAS HOMOGENE $T_1 \approx T_2$

A_1 - Vérification sur deux échantillons de D.P.P.H.

A_2 - Vérification sur $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A_3 - Vérification sur un échantillon métallique

B - CAS HOMOGENE $T_1 > T_2$

Vérification sur un échantillon de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$

C - CAS INHOMOGENE

C_1 - Vérification sur le naphtalène deutérié

C_2 - Vérification sur $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$

III - 4. EXEMPLES DE DETERMINATION DE PLUSIEURS CONSTANTES DE TEMPS

A - VERIFICATION SUR $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$

B - VERIFICATION SUR $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$

III - 5. CONCLUSION PRATIQUE

III - 1. POSITION DU PROBLEME

Une des premières tâches d'HERVE et PESCIA après la mise au point de la méthode de modulation sous sa forme primitive fut de comparer leurs résultats à ceux que d'autres auteurs avaient obtenus à l'aide de méthodes différentes (He-60) (Pe-65). Les expériences s'effectuèrent sur des échantillons concentrés et à température élevée (290°K ou 77°K). Un peu plus tard, CLEMENT obtint quelques mesures à température ambiante sur des échantillons dilués $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ (rubis) (Cl-67). Ces mesures concernaient des relaxations spins-phonons à une constante de temps et les temps T_1 mesurés appartenaient à la gamme $10^{-6} - 10^{-8}$ seconde. Nous avons cherché à étendre ces vérifications dans des gammes beaucoup plus larges de température, de concentration et de temps de relaxation.

Nous avons d'abord procédé à diverses vérifications propres à la méthode de modulation et à notre spectromètre : étalonnages physiques, indépendance de la mesure par rapport à la puissance hyperfréquence, bonne connaissance de la température de l'échantillon, comparaison entre plusieurs déterminations du temps T_1 à partir de la courbe $S(\Omega)$.

Nous avons ensuite procédé à des vérifications par rapport à d'autres méthodes, en comparant les valeurs de T_1 que nous obtenons à celles annoncées par d'autres auteurs sur des échantillons chimiquement semblables.

Nous donnons enfin quelques exemples relatifs à deux cas particuliers :

- celui où apparaissent plusieurs constantes de temps de relaxation
- celui où le temps T_1 à mesurer est particulièrement court.

Nous avons montré au chapitre I comment obtenir le temps T_1 à partir de la courbe expérimentale $S(\Omega)$. Rappelons ci-dessous les principaux résultats :

1°) Raie homogène :

Les équations du signal de résonance s'écrivent :

$$S(X) = X \left(1 + \frac{p^2 X^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} (1 + X^2)^{-\frac{1}{2}} (1 + p^2 X^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (1-5)$$

$$\text{ou } \gamma(u) = (1+u)(u+p^2)\left(u + \frac{p^2}{4}\right)^{-1} \quad (1-7)$$

$$\text{avec } X = \Omega T_1 \quad u = X^{-2} \quad S_0 \approx 2m M_0 a T_1^{-1} \quad (4)$$

$$S(X) = S(\Omega)/S_0 \quad \gamma = S^{-2} \quad a = \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2$$

On construit la courbe $S(\Omega)$ ou $z(u)$ dans la gamme $1/3\tau_1 < \Omega < 3/\tau_1$. En désignant par Ω^* , l'abscisse du point de l'asymptote à la courbe $z(u)$ ayant une ordonnée double de l'ordonnée à l'origine, le temps T_1 est obtenu par application des relations :

$$\Omega^* T_1 \approx 1 \quad \text{pour} \quad T_1 > T_2 \quad (\text{III-1})$$

$$\Omega^* T_1 \approx 0,83 \quad \text{pour} \quad T_1 \approx T_2 \quad (\text{III-2})$$

2°) Raie inhomogène :

Le signal s'obtient à partir de la fonction de forme $g(u)$ de l'enveloppe des paquets de spins et de l'expression du signal relatif à un paquet (cf. équation 1-5 rappelée ci-dessus). Tous calculs effectués, il s'écrit :

$$S(\Omega) \propto (\Omega T_1) [1 + (\Omega T_1)^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{I-24})$$

On détermine le temps T_1 en appliquant la relation

$$\Omega^* T_1 \approx 1 \quad (\text{III-3})$$

Si le temps mesuré ne dépend pas des conditions expérimentales, la diffusion spectrale a un effet du second ordre et on mesure T_1 . Dans le cas contraire on mesure $(T_1)_{\text{eff}}$.

3°) Cas de plusieurs constantes de temps :

Pour une raie présentant une saturation du type homogène, les équations du signal s'écrivent :

$$S(\Omega) \propto X \left(1 + \frac{(1+p)^2}{4} X^2 \right)^{\frac{1}{2}} \left[(1+X^2)(1+p^2 X^2) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{I-24})$$

$$\text{ou} \quad z(u) \propto (1+u)(p^2+u) \left[u + \frac{(1+p)^2}{4} \right] \quad (\text{I-25})$$

$$\text{avec} \quad X = \Omega T_1 \quad \text{et} \quad p = \tau_2 / \tau_1$$

On détermine les temps τ_1 et τ_2 en appliquant les formules

$$\left(\tau_1 \Omega_{1\text{exp}} \right)^{-1} \approx 0,83 \quad \text{et} \quad \tau_2 \Omega_{2\text{exp}} \approx 1 \quad (\text{III-4})$$

(1) On suppose à la fois l'absence de saturation et un taux de modulation assez faible. Le signal, pour un échantillon donné, est proportionnel au taux de modulation m et au carré du champ B_1 . Il croît quand la température s'abaisse (Loi de CURIE).

III - 2. VERIFICATIONS PROPRES A LA METHODE ET A L'APPAREIL

A - ETALONNAGES PHYSIQUES

Nous avons montré au chapitre II (cf. II.2 C) comment obtenir le signal $S(\Omega)$ correspondant au champ B_{1r} et au taux de modulation t_{ir} , à partir du signal $S'(\Omega)$ mesuré pour les valeurs B_{1m} et t_{im} des mêmes grandeurs. Entre $S(\Omega)$ et $S'(\Omega)$ existait la relation :

$$S(\Omega) = S'(\Omega) \cdot q^{-1}(\Omega) \cdot H^{-1}(\Omega) \cdot \left(\frac{B_{1r}}{B_{1m}} \right)^2 \cdot \frac{t_{ir}}{t_{im}} \quad (II-7)$$

Pour tester ceci nous avons procédé à deux étalonnages purement physiques (Pe-65). Ces derniers revenaient à déterminer $S(\Omega)$ pour deux échantillons présentant respectivement un temps T_1 court et un temps T_1 long. La courbe $S(\Omega)$ était alors dans les trois cas envisagés ci-dessus :

- une droite, issue de l'origine, pour les pulsations $\Omega < 1/2 T_1$ et un temps T_1 court,
- une droite, parallèle à l'axe des pulsations, pour les pulsations $\Omega > 3 / T_1$ et un temps T_1 long.

Nous avons testé deux échantillons dont les raies sont du type homogène :

- un monocristal de $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pur présentant un temps T_1 inférieur à 10^{-8} seconde à la température ambiante. La courbe $S(\Omega)$ doit donc être rectiligne pour des fréquences de modulation inférieures à 8 MHz ;
- un monocristal de $\text{MgO} : \text{E}_r^{3+}$, de concentration 0,03 %, présentant un temps T_1 supérieur à 10^{-4} s à la température de l'hélium liquide (Bo-67).

La courbe $S(\Omega)$ doit se réduire alors à une parallèle à l'axe des pulsations pour les fréquences de modulation supérieures à 5 kHz.

Les figures (III-1) et (III-2) montrent les courbes obtenues pour ces deux échantillons. Les linéarités attendues sont bien vérifiées dans les domaines de pulsations définis ci-dessus.

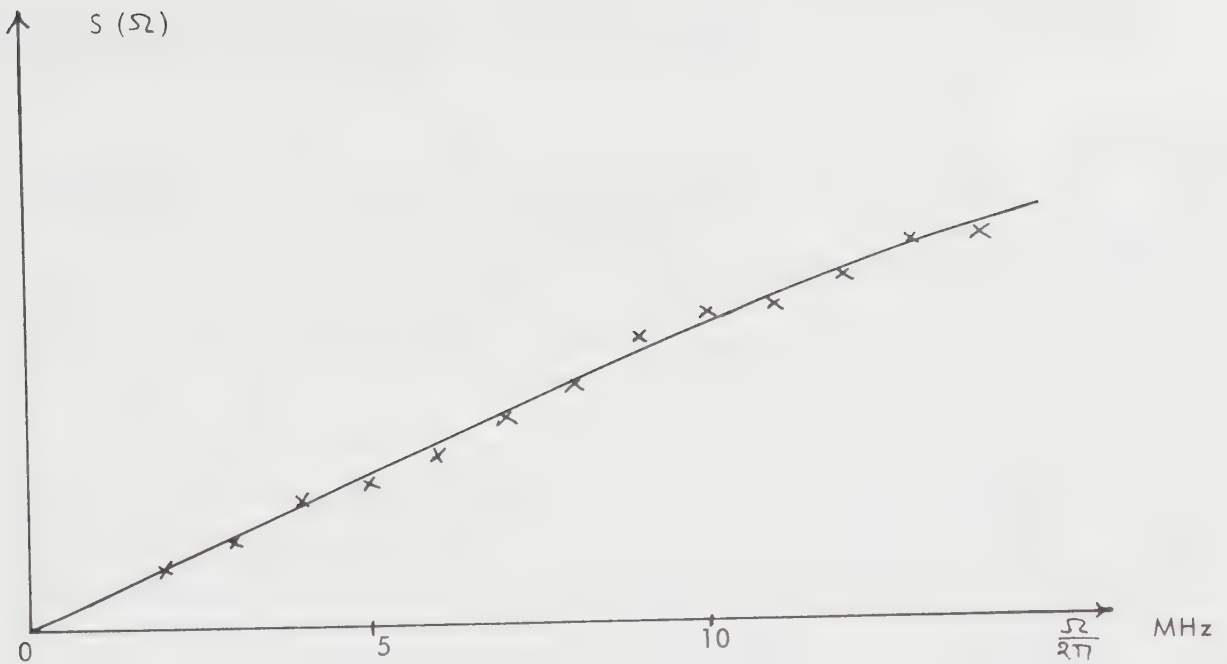


Fig. III-1. Courbe S (Ω) à la température ambiante pour un monocristal de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $B_0 // [001]$

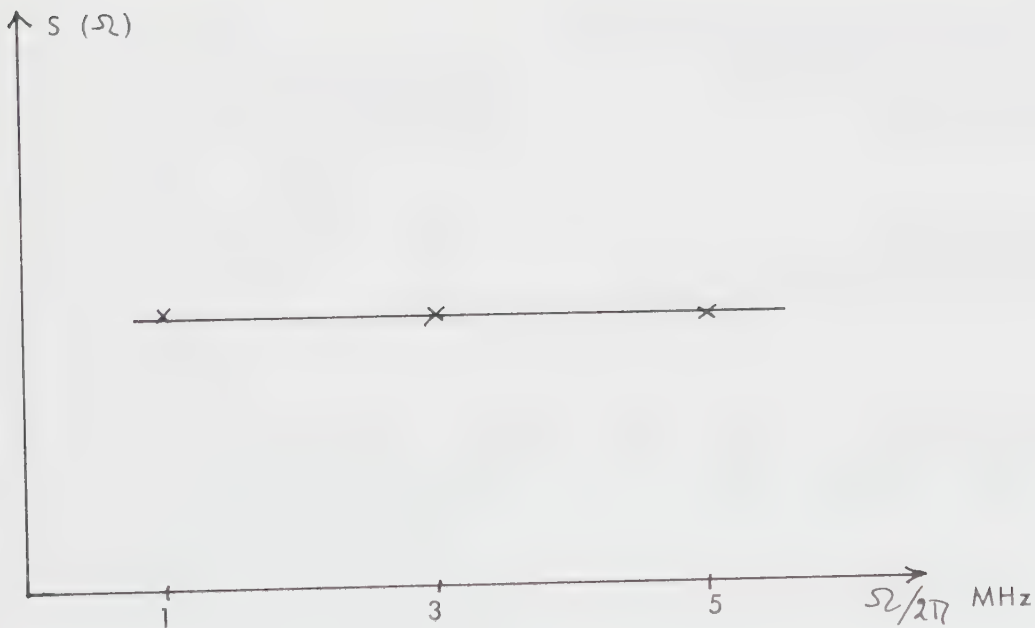


Fig. III-2. Courbe S (Ω) pour un monocristal de $\text{MgO} : \text{Er}^{3+}$
(concentration $3 \cdot 10^{-4}$; température $4,2^\circ\text{K}$)

B - INDEPENDANCE DE LA MESURE PAR RAPPORT A LA PUISSANCE HYPERFREQUENCE

B₁ - Problème posé

Nous avons souligné, au chapitre II, que le facteur de surtension de la cavité ne doit être ni trop faible ni trop élevé afin que le champ moyen B_1 au niveau de l'échantillon soit optimal. Ce champ optimal doit satisfaire aux exigences suivantes :

- il doit être maximal afin que le signal, proportionnel au carré de son module, soit lui-même maximal ;
- il ne doit pas saturer la raie ;
- l'énergie absorbée par l'échantillon, proportionnelle à B_1^2 , doit s'évacuer rapidement sinon une répartition non uniforme de la température de l'échantillon apparaîtrait et mènerait à une mauvaise définition de sa température.

Rappelons que dans le spectromètre actuel, nous disposons d'une puissance incidente modulée inférieure à 1,6 W et que le facteur de surtension en charge de la cavité reste inférieur ou égal à 1000 selon les expériences (2). Nous allons montrer par des considérations simples que, dans ces conditions et pour $T_1 \leq 10^{-7}$ s, la mesure est indépendante de la puissance hyperfréquence.

B₂ - Etude de la saturation de la raie

Les courbes $S(\Omega, a)$ établies pour le cas homogène (Pe-65) et pour le cas inhomogène (cf. I-3) montrent que le signal est proportionnel au paramètre $a = \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2$ et par suite proportionnel au carré du champ B_1 .

En toute rigueur, le facteur de saturation s'écrit, avec les notations classiques (Bl-48) (Po-53) (Ca-59) (Ma-60) (Ab-61) :

$$\beta = \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \overline{W} \quad (\text{III-5})$$

le rapport gyromagnétique $\gamma (\omega = \gamma B_0)$ ayant pour valeur (Po-71)

$$\gamma = 8,7934 \text{ g} \quad \text{gauss}^{-1} \text{ MHz} \quad (\text{III-6})$$

(2) Le champ B_1 maximal, dans la cavité en charge et dans les conditions de mesure, calculé à l'aide de la relation (III-8bis) vaut 0,25 gauss.

La quantité $\overline{W}$ désigne la probabilité de transition relative, induite par le champ hyperfréquence. Elle a pour expression (Gl-69) (Gr-70)

$$\overline{W} = |\langle a | S | b \rangle|^2 \quad (\text{III-7})$$

quand la transition électronique s'effectue entre les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$

L'amplitude du champ oscillant étant $2B_1$, celle du champ tournant vaut B_1 . Au niveau de l'échantillon on a donc :

$$(2B_1)^2 = K P_i \quad (\text{III-8})$$

(où B_1 s'exprime en gauss et P_i en watts)

P_i désigne la puissance incidente sur la cavité et K un coefficient numérique compris entre 0,1 et 10 (St-69) (Al-68) (Po-71). Le coefficient K peut être évalué pour chaque type de cavité (Ba-70) (Vi-73). Pour une cavité cylindrique TE 0_{11} on obtient (3) :

$$K = \left(\frac{\sigma_1}{\pi R^2 J_0(\sigma_1)} \right)^2 \cdot \frac{2 \cdot 10^8 Q \mu_0}{\gamma L \left\{ \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_1}{R} \right)^2 \right\}} \quad (\text{III-9})$$

avec $\sigma_1 = 3,83$ et $J_0(\sigma_1) = 0,423$

R , L , Q désignent respectivement le rayon, la longueur et le facteur de qualité en charge ; γ est la fréquence micro-onde. On déduit de (III-9) la valeur $K = 0,17$ pour la cavité utilisée ($R = 22,65$ mm, $L = 32$ mm $Q \approx 1000$ $\gamma = 9,3$ GHz) ; la relation (III-8) s'écrit alors :

$$(2B_1)^2 \approx 0,17 P_i \quad (\text{III-8 bis})$$

Le facteur de saturation, en tenant compte des équations (III-2) et (III-4), devient :

$$\beta \approx 78 \cdot g^2 \frac{K}{4} P_i T_1 T_2 \overline{W} \cdot 10^{12} \quad (\text{III-11})$$

P_i est exprimée en watts, T_1 et T_2 en secondes. Admettons un temps T_2 de 10^{-8} seconde. Loin de la saturation, on peut prendre $\beta < 5 \cdot 10^{-2}$. On déduit des équations

(3) Pour une cavité rectangulaire TE 0_{1N} , de longueur d , on obtient (Ba-70) :

$$K = \frac{0,32 Q}{\gamma V \left[1 + \left(\frac{d}{\pi a} \right)^2 \right]} \quad (\text{III-10})$$

où a désigne la largeur du guide d'onde et V le volume de la cavité.

(III-8) et (III-11):

$$B_1 \approx 0,2 \sqrt{P_i} \quad (III-12)$$

$$g^2 P_i T_1 \overline{W} < 2.10^{-6} \quad (III-13)$$

(où B_1 est exprimé en gauss, P_i en watts et T_1 en secondes).

Considérons une transition $\Delta M = 1$ à $g = 2$ et supposons que les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ soient des états ZEEMAN purs. La relation (III-7) s'écrit :

$$\overline{W} = (S+M)(S-M+1)$$

Dans le cas $S = \frac{1}{2}$, $\overline{W}$ vaut 1.

Le tableau I donne la puissance incidente admissible et le champ B_1 au niveau de l'échantillon dans ces conditions. Le tableau II donne, à titre de comparaison, le champ B_1 au niveau de l'échantillon dans un spectromètre conventionnel doté d'une cavité présentant un facteur de surtension de 5000 (St-69) (Po-71).

T_1 s	P_i W	B_1 gauss
10^{-4}	0,005	0,005
10^{-5}	0,05	0,015
10^{-6}	0,5	0,05
10^{-7}	5	0,15
10^{-8}	50	0,49

Tableau I - Puissance incidente et champ B_1 en fonction de T_1 , au-dessous de la saturation dans le spectromètre à modulation.

$T_1 \text{ } \mu$	$B_1 \text{ gauss}$
10^{-4}	0,005
10^{-5}	0,015
10^{-6}	0,05
10^{-7}	0,16
10^{-8}	0,50

Tableau II - Champ B_1 en fonction de T_1 dans le spectromètre conventionnel.

Considérons maintenant le cas important de la transition $\Delta M = 2$ des triplets organiques. Les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ ne sont plus des états ZEEMAN purs et on montre (Va-59) (Ko-63) (Gr-70) que $\overline{W} \approx 0,1$. En adoptant pour g la valeur 4, la relation (III-13) montre que, pour la même valeur de T_1 , la puissance incidente admissible est multipliée par un facteur 2,5. Ainsi, la transition $\Delta M = 2$ est-elle moins facilement saturable que la raie $\Delta M = 1$ (Gr-70).

B₃ - Conclusion pratique

Le tableau I montre que la puissance incidente maximale disponible dans notre montage ($P_i < 1,6 \text{ W}$) ne permet pas d'atteindre la saturation pour $T_1 \leq 10^{-7} \text{ s}$. L'intensité du champ B_1 demeure inférieure à 0,25 gauss ; elle est du même ordre que dans les spectromètres conventionnels. Cependant, les valeurs indiquées sont des ordres de grandeur qui varient d'un échantillon à l'autre. Aussi, en pratique, procéderons-nous de la manière suivante. Dans chaque expérience nous chercherons, en faisant croître la puissance incidente, à détecter la saturation éventuelle de la raie. Les mesures de T_1 seront alors effectuées avec une puissance inférieure à la puissance qui correspond éventuellement à la saturation commençante. Précisons que nous n'avons pas mis en évidence le phénomène de saturation dans les diverses mesures entreprises à ce jour.

C - CONNAISSANCE PRECISE DE LA TEMPERATURE DE L'ECHANTILLON

C₁ - Problèmes posés

L'échantillon étudié se trouve la plupart du temps enfermé dans une enveloppe (téflon, terphane, quartz suprasil...) qui le sépare du fluide cryogénique. Cette enveloppe est indispensable avec les échantillons liquides à la température ambiante afin d'éviter la pollution de l'enceinte expérimentale. La température de l'échantillon sera celle du thermostat (liquide ou gazeux) si la chaleur, qui résulte des différents apports d'énergie envisagés ci-dessous, peut s'évacuer rapidement dans le thermostat. On peut distinguer cinq apports thermiques extérieurs :

- A la résonance magnétique, le champ hyperfréquence cède à l'échantillon une puissance qui a pour expression (A1-68) :

$$\frac{1}{2} \chi'' \omega (2B_1)^2 \quad (II-14)$$

Elle est proportionnelle au signal de résonance $S(\Omega)$ et constitue la principale cause d'élévation de la température lorsque le nombre de centres paramagnétiques est élevé.

- Les pertes diélectriques (enveloppe, échantillon) ont pour équation (F1-58) :

$$\frac{1}{2} \omega \epsilon_r \epsilon_1^2 V \sin \delta \quad (III-15)$$

où ϵ_r, δ, V désignent respectivement la permittivité relative, l'angle de pertes et le volume du diélectrique. L'échantillon étant placé dans une région de champ électrique minimal, ces pertes auront un effet secondaire.

- Les pertes magnétiques (chauffage HF par induction). Elles ont pour expression (Go-55) :

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{B_1^2}{\eta \sigma} \quad (III-16)$$

où l'épaisseur de pénétration η a pour équation

$$\eta = \left(2 \chi'' \omega \mu \sigma \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (III-17)$$

- Le rayonnement ultraviolet : la puissance absorbée par une tranche d'épaisseur dx a pour expression :

$$h \nu N \sigma I_0 dx \quad (III-18)$$

où N , σ et I_0 désignent le nombre de molécules par unité de volume, la section efficace d'absorption et le flux de photons de fréquence γ .

- Les "pertes par rayonnement" (Co-70). Elles sont surtout absorbées par le fluide cryogénique et ne joueront donc qu'un rôle secondaire.

L'évaluation de la puissance absorbée par l'échantillon pose le problème de la transmission de la chaleur vers le thermostat. Deux points délicats apparaissent :

- l'évaluation des conductivités thermiques de l'échantillon et de l'enveloppe (Am-63)
- la connaissance de la qualité des contacts thermiques entre l'échantillon et le fluide cryogénique (Co-70).

C₂ - Etude expérimentale

Nous avons évalué les gradients de température au niveau de l'échantillon, dans la cavité micro-onde, en procédant de la manière suivante :

- nous avons d'abord mesuré pour trois excitations thermiques contrôlables (rayonnement UV, chauffage par induction, résonance magnétique) la réponse d'un thermocouple placé dans le fluide dans l'enveloppe de l'échantillon ;
- nous avons ensuite mesuré les réponses de deux thermocouples placés respectivement à l'intérieur et à l'extérieur de l'enveloppe, avec les montages suivants :
 - tube de quartz contenant de la graisse apiézon
 - tube de quartz contenant une solution de phénanthrène deutérié à 2.10^{-2} M/l dans l'éthanol pur
 - tube de quartz contenant du D.P.P.H. (échantillon présentant une raie étroite)
 - tube de quartz contenant $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (échantillon présentant une raie large) ;
- afin de réduire les effets parasites dus aux contacts thermiques nous avons soigné les contacts entre les différents matériaux présents dans la cavité (propreté des surfaces en contact, collage au vernis G.E.) (4)

(4) Lorsque le montage s'y prête, on diminue le gradient thermique dans l'échantillon, en disposant l'échantillon seul (ou toute la cavité) dans une enveloppe en présence d'un gaz neutre (hélium) (Al-67) (Na-68).

- nous avons effectué les mesures en phase liquide ou gazeuse.

Les tableaux III et IV donnent les résultats obtenus dans la gamme $4,2^{\circ}\text{K} \leq T \leq 290^{\circ}\text{K}$.

Excitations Thermiques	UV	Hyper.	UV + Hyper.
Thermocouple seul	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
Thermocouple dans enveloppe	$\leq 0,1$	$\leq 0,4$	$\leq 0,4$
ΔT radial en présence d'échantillon	$\leq 0,1$	$\leq 0,7$	$\leq 0,5$

Tableau III - Ecart thermique en $^{\circ}\text{K}$ par rapport au thermostat.

Résonance Magnétique	Niveau faible	Niveau élevé
Phase gazeuse	$\leq 0,2$	$\leq 2,5$
Phase liquide	$\leq 0,1$	$\leq 0,6$

Tableau IV - Ecart thermique en $^{\circ}\text{K}$, à la Résonance magnétique, pour un échantillon à raie étroite.

La figure (III-3) montre que la puissance absorbée à la Résonance Magnétique est la cause essentielle d'échauffement de l'échantillon.

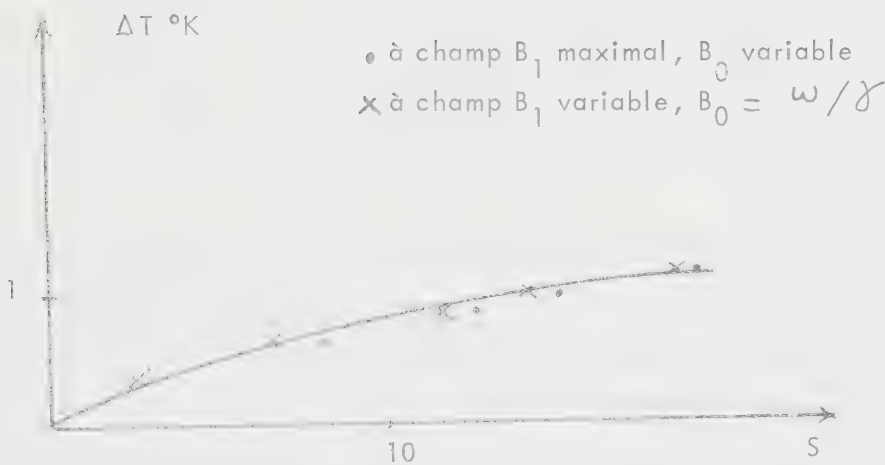


Fig. III-3. Gradient thermique radial en fonction du signal de résonance (échantillon de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à $T = 77^\circ\text{K}$)

C₃ - Conclusion pratique sur la mesure de la température de l'échantillon

L'étude précédente montre que l'erreur commise dans l'appréciation de la température du coeur de l'échantillon, reste inférieure à $0,5^\circ\text{K}$ dans la gamme $4,2 \leq T \leq 290^\circ\text{K}$. Cette erreur peut être réduite en diminuant l'intensité du signal de résonance.

Aussi, avant toute détermination de loi $T_1(T)$, procéderons-nous de la manière suivante. On mesure, pour chaque type d'échantillon, le gradient de température. On en déduit les conditions expérimentales permettant la connaissance précise de la température de l'échantillon.

D - COMPARAISON ENTRE PLUSIEURS DÉTERMINATIONS DE T_1 À PARTIR DE LA COURBE $S(\omega)$

Nous avons comparé les deux déterminations décrites au chapitre I, paragraphe I-5 :

- l'une utilise la zone de courbure
- l'autre utilise la tangente à l'origine et l'asymptote.

Les figures (III-4) et (III-5) montrent les courbes utilisées et les résultats obtenus dans le cas d'un échantillon de $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$, de concentration $2 \cdot 10^{-3}$, à 77 et 104°K.

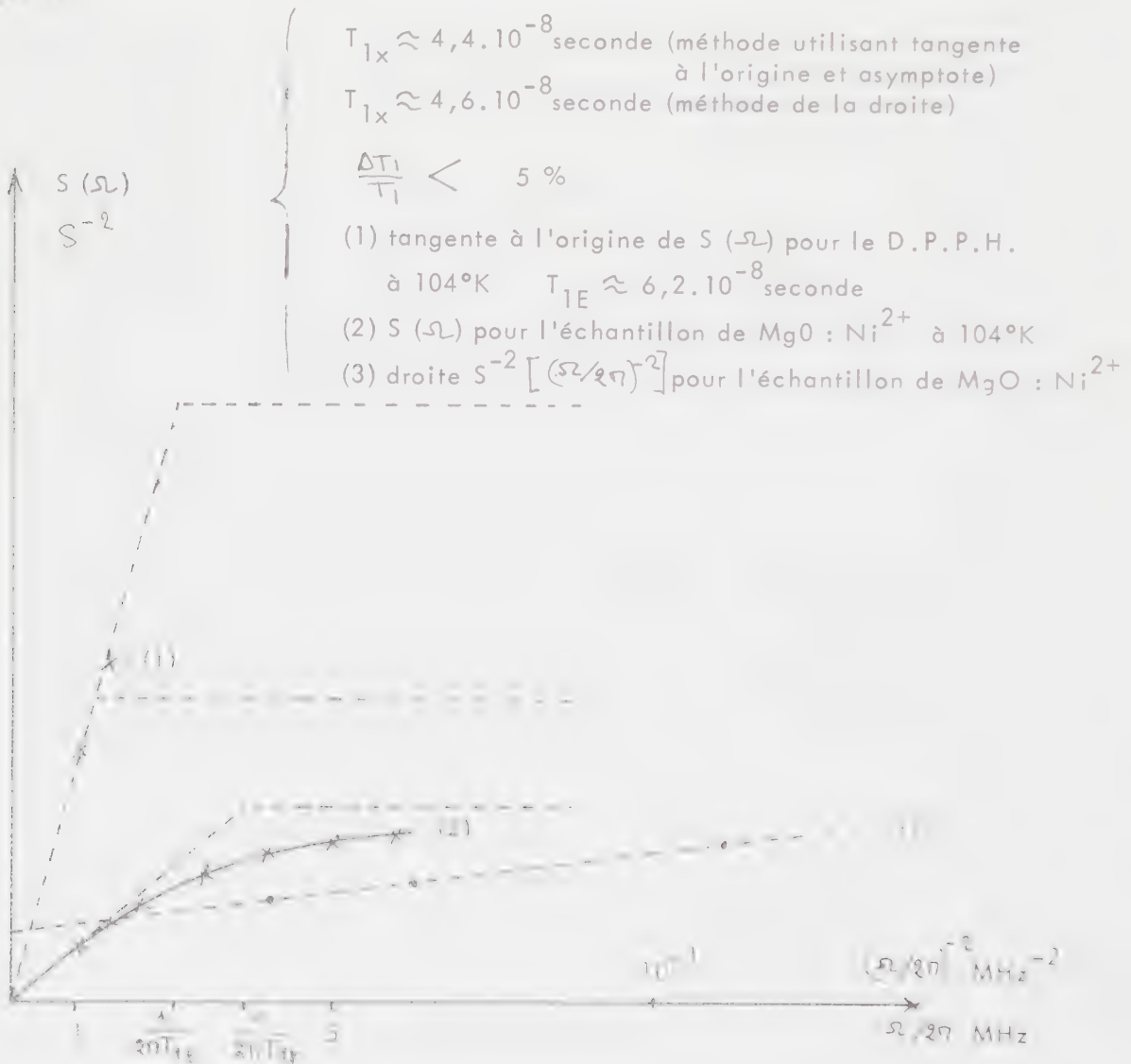


Fig. III-4. Déterminations du temps T_1 d'un échantillon de $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$, à 104°K, pour la transition $\Delta M = 1$

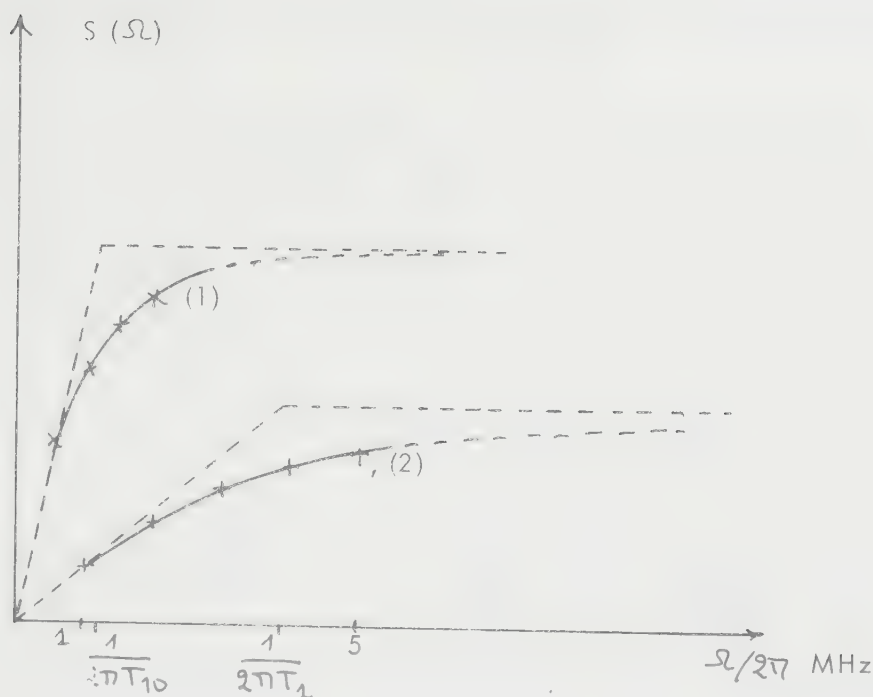


Fig. III-5. Déterminations du temps T_1 d'un échantillon de $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$

- | | | |
|---|--|--|
| { | (1) Courbe $S(\Omega)$ à 77°K : | $T_{10} \approx 12,6 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ (méthode de la droite) |
| | (2) Courbe $S(\Omega)$ à 104°K : | $T_1 \approx 4,6 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ (méthode de la droite
cf. figure III-4) |
| | | $T_1 \approx 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ (méthode utilisant tangente
à l'origine et asymptote) |
- $\Delta T_1 / T_1 < 10 \%$

La raie de résonance présente un élargissement inhomogène sans singularités (Sm-69). On peut lui appliquer les résultats du paragraphe (I-3) et la formule (III-3) permet le calcul de T_1 .

La position de l'asymptote a été déterminée par la méthode utilisée dans le cas des T_1 très courts (cf. Chapitre I - paragraphe I-5). Nous avons distingué deux cas :

1°) Détermination de l'asymptote à partir d'un échantillon de référence
(figure III-4)

On admet que les deux échantillons, situés très près l'un de l'autre, présentent la même température. Considérons les pulsations élevées et désignons par S_M et S_C les signaux fournis par l'appareil de mesure considéré respectivement comme un spectromètre à modulation et comme un spectromètre conventionnel fonctionnant en Transmission. A une température donnée, on peut écrire (Vi-73) pour chaque échantillon :

$$\frac{S_M}{S_C} \propto \frac{B_1^2 t_i}{G} \cdot g \quad (III-19)$$

On en déduit :

$$S_{MX} = S_{ME} \cdot \frac{S_{CX}}{S_{CE}} \cdot \frac{g_X}{g_E} \cdot \frac{B_{1X}^2}{B_{1E}^2} \cdot \frac{t_{iX}}{t_{iE}} \cdot \frac{G_E}{G_X} \quad (III-20)$$

les indices X et E étant respectivement relatifs à l'échantillon inconnu et à l'échantillon test.

La figure (III-4) montre les constructions utilisées. Les deux méthodes donnent des valeurs de T_1 comparables, à 5 % près ($4,4 \cdot 10^{-8} s$ et $4,6 \cdot 10^{-8} s$).

2°) Détermination de l'asymptote à une température quelconque à partir de la connaissance du temps T_1 à une température donnée (figure III-5)

La relation (III-19), appliquée entre deux températures T et T_0 , au même échantillon, donne :

$$S_{MT} = S_{MT_0} \cdot \frac{S_{CT}}{S_{CT_0}} \cdot \frac{B_{1T}^2}{B_{1T_0}^2} \cdot \frac{t_{iT}}{t_{iT_0}} \cdot \frac{G_{T_0}}{G_T} \quad (III-21)$$

Nous avons déterminé T_1 à $104^\circ K$ à partir de la connaissance du temps T_1 à $77^\circ K$. La figure (III-5) montre les courbes utilisées et les résultats obtenus. Les deux méthodes fournissent des valeurs comparables, à 10 % près ($4,6 \cdot 10^{-8} s$ et $4,2 \cdot 10^{-8} s$).

III - 3. VERIFICATIONS PAR RAPPORT A D'AUTRES METHODES ET D'AUTRES AUTEURS

A - CAS HOMOGENE $T_1 \approx T_2$

Nous avons testé la méthode de modulation sur quatre échantillons :

- deux échantillons de D.P.P.H.
- un échantillon de $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- un échantillon de gadolinium métallique pur.

A₁ - Vérification sur deux échantillons de D.P.P.H.

De nombreuses études ont été consacrées à ce radical (Al-64). Il présente une raie étroite dont la largeur varie entre 1 et 7 gauss (Ur-68) selon le mode de préparation et l'adsorption d'oxygène. Il fournit un signal intense, très commode lors des réglages préliminaires. Une forte interaction d'échange a pour conséquences (Co-63) (Al-68) (Po-71) :

- $T_1 \approx T_2$ aux températures élevées
- $\partial T_1 / \partial T \approx 0$ aux températures supérieures au point de NEEL ($\sim 1^\circ\text{K}$).

Nous avons mesuré le temps T_1 pour le même D.P.P.H. recristallisé à partir du benzène et à partir du chloroforme. Les figures (III-6 a,b) et (III-7 a,b) donnent les courbes S (Ω) et les déterminations du temps T_1 . Le tableau V indique les valeurs obtenues par nous et par d'autres auteurs.

Echantillon	Méthode de Modulation		Méthode de Saturation progressive (Go-60)	
	$T_1 \cdot 10^8 \text{ s}$	(5) $T_2 \cdot 10^8 \text{ s}$	$T_1 \cdot 10^8 \text{ s}$	$T_2 \cdot 10^8 \text{ s}$
D.P.P.H. (C_6H_8)	3,5	2,2	5	2,4
D.P.P.H. (CHCl_3)	6,2	5,3	8	8

Tableau V - Valeurs de T_1 et T_2 du D.P.P.H. à la température ambiante et 9,3 GHz.

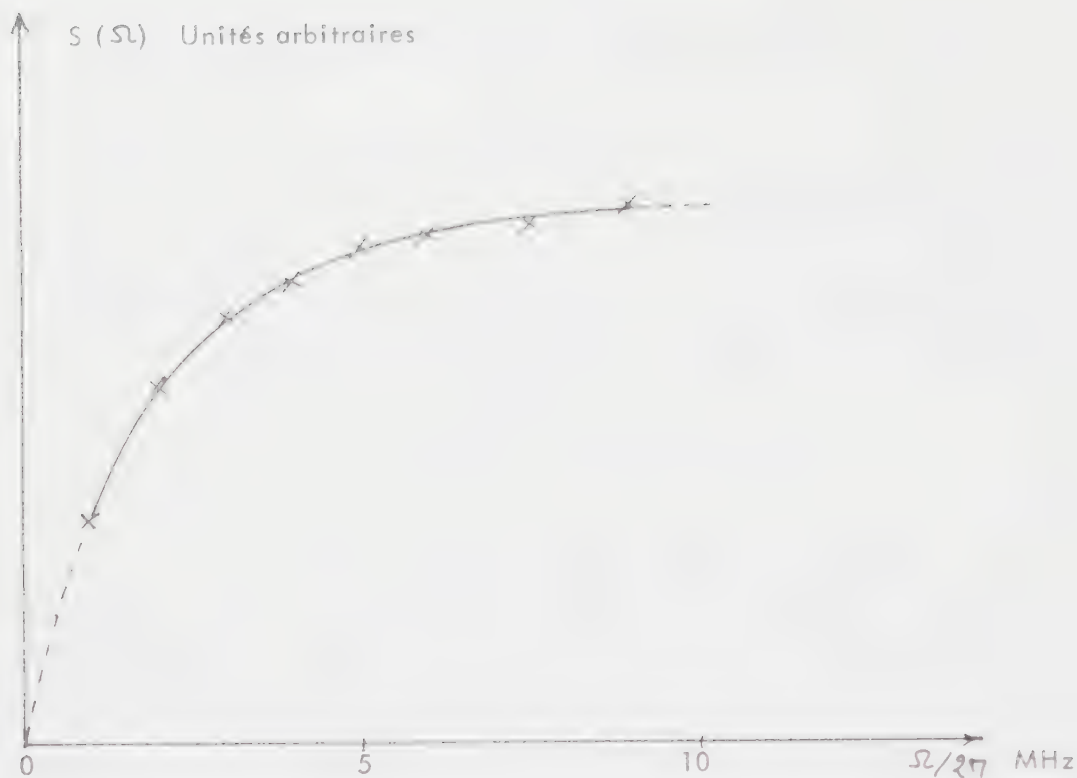


Fig. III-6 a. Courbe S (Ω) à la température ambiante d'un échantillon de D.P.P.H. recristallisé dans CHCl_3

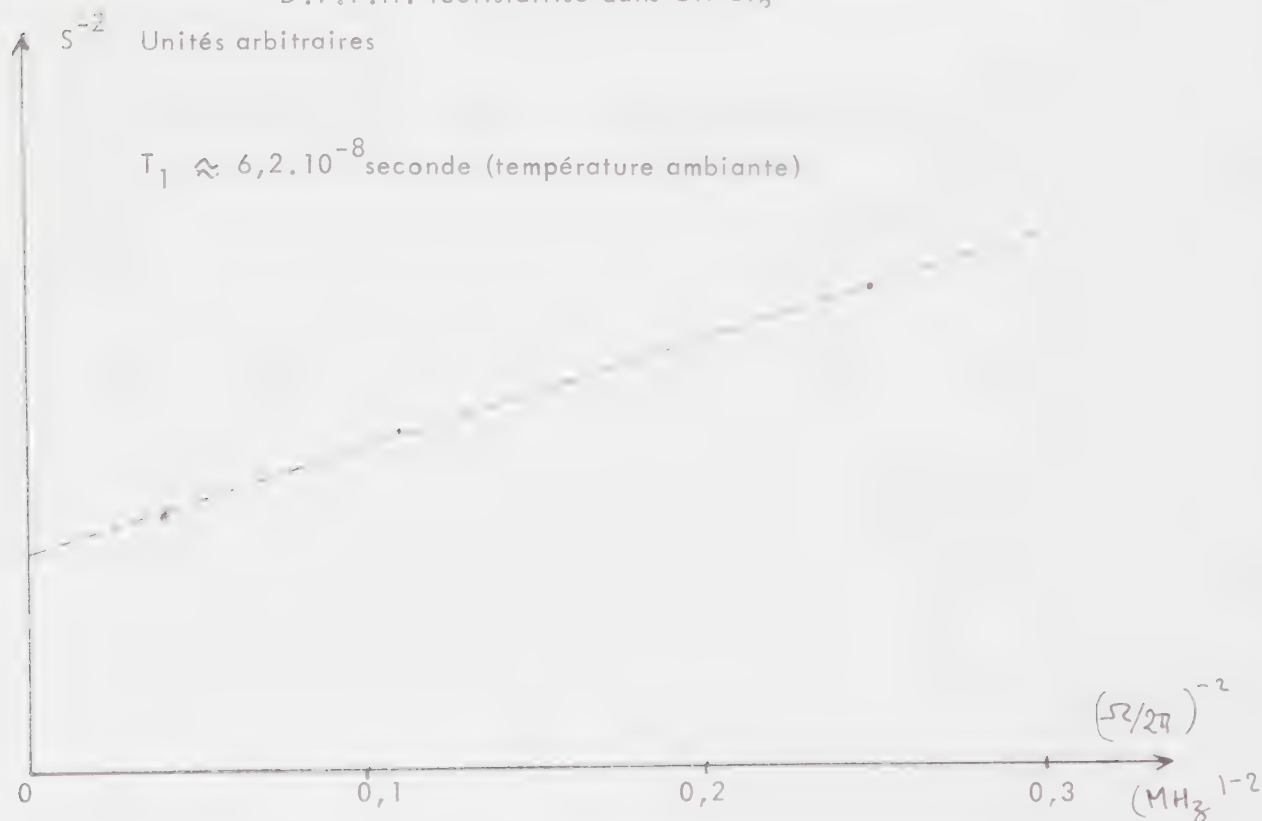


Fig. III-6 b. Détermination du temps de relaxation de l'échantillon de D.P.P.H. recristallisé dans CHCl_3 ($T_2 \approx 5,3 \cdot 10^{-8}$ seconde)

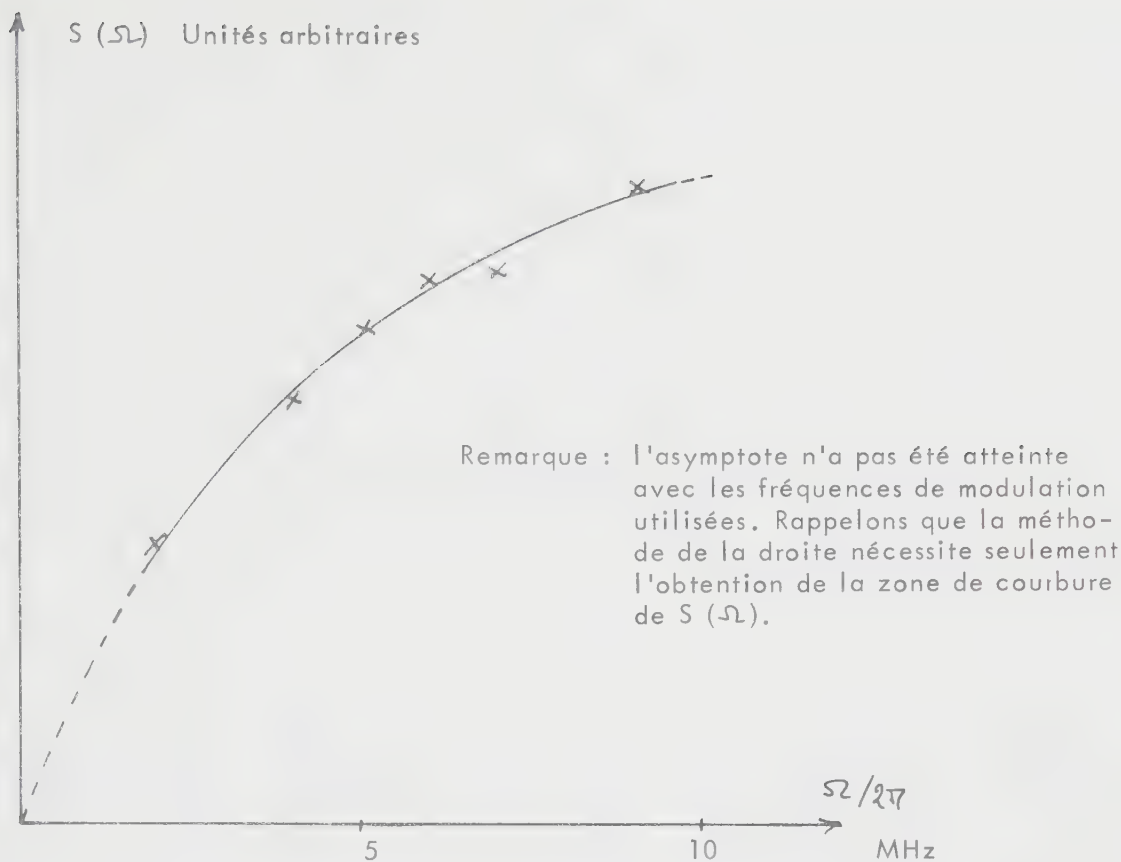


Fig. III-7 a. Courbe $S(\Omega)$ à la température ambiante, d'un échantillon de D.P.P.H. recristallisé dans C_6H_6

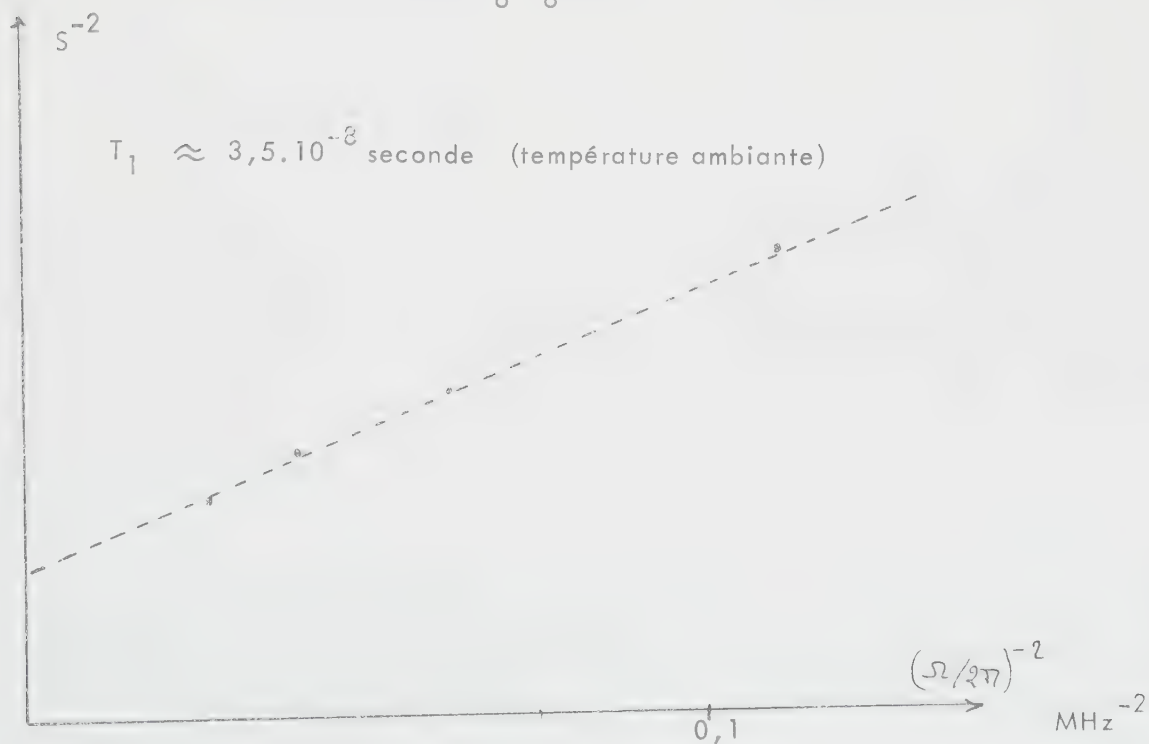


Fig. III-7 b. Détermination du temps de relaxation de l'échantillon de D.P.P.H. recristallisé dans C_6H_6 ($T_2 \approx 2,2 \cdot 10^{-8}$ seconde)

Discussion : Compte tenu de la précision des mesures (25 % pour la méthode de saturation progressive et 7 % pour la méthode de modulation) l'accord est bon entre les valeurs de T_1 relatives au D.P.P.H. dans le chloroforme. L'accord est passable entre les valeurs de T_1 relatives au D.P.P.H. dans le benzène. Ceci peut résulter de la relative imprécision de la méthode de saturation progressive. Cette méthode peut en effet donner un facteur de plusieurs unités entre la valeur mesurée et la vraie valeur (Go-60) (St-69).

Nous avons également vérifié pour le D.P.P.H. recristallisé à partir du benzène la loi $\partial T_1 / \partial T \approx 0$ (Va-63). Les courbes $S(\Omega)$ obtenues à la température ambiante, à 77°K et à 4,2°K, sont sensiblement affines les unes des autres et fournissent les valeurs du tableau VI. A titre de comparaison, nous avons indiqué les valeurs obtenues aux mêmes températures à l'aide de la méthode des largeurs de raie.

Méthode de Modulation 9,3 GHz D.P.P.H. / C_6H_6		Méthode des largeurs de raie 28 MHz D.P.P.H. / $CHCl_3$ (Va-63)	
$T_1 \cdot 10^8 \text{ s}$	T°K	$T_1 \cdot 10^7 \text{ s}$	T°K
3,5	295	2	295
3,4	77	1	77
3,6	4,2	2	4,2

Tableau VI - Valeurs du T_1 du D.P.P.H. en fonction de la température à 9,3 MHz et à 28 MHz.

(5) Les temps T_2 ont été déterminés à partir de la largeur de la raie ; les valeurs obtenues avec le spectromètre à modulation ont été comparées à celles obtenues avec un spectromètre classique.

Discussion : La loi $\partial T_1 / \partial T \approx 0$ est mieux vérifiée à l'aide de la méthode de modulation. L'écart important à 77°K donné par la méthode des largeurs de raie peut provenir de la mauvaise précision de cette méthode (200 à 300 %, (Va-63)).

A₂ - Vérification sur un échantillon de CuCl₂, 2H₂O.

Nous avons mesuré le temps T_1 d'un monocrystal de CuCl₂, 2H₂O à la température ambiante. Les figures (III-1) et (III-8) donnent la courbe $S(\omega)$ et la détermination de T_1 par la méthode de la droite. Le tableau VII rassemble les valeurs mesurées de T_1 et T_2 et la valeur de T_2 obtenue à l'aide d'un spectromètre conventionnel.

Spectromètre à Modulation		Spectromètre Conventionnel
$T_1 \cdot 10^9 \text{ s}$	(5) $T_2 \cdot 10^9 \text{ s}$	$T_2 \cdot 10^9 \text{ s}$ (Al-64)
1,9	1,5	1,4

$T = 295^\circ\text{K}$

et

$\nu = 9,3 \text{ GHz}$

Tableau VII - Valeurs de T_1 et T_2 pour CuCl₂, 2H₂O.

Discussion : Ce corps présente une interaction d'échange légèrement inférieure à celle du D.P.P.H. (6). L'écart entre les valeurs de T_1 et T_2 , de l'ordre de celui trouvé précédemment pour les échantillons de D.P.P.H., est admissible et la loi $T_1 \approx T_2$ est bien vérifiée à la température ambiante. Les valeurs indiquées sont aussi en bon accord avec la valeur de T_2 obtenue à partir d'un spectromètre conventionnel.

(6)

J/k vaut 0,96°K (Pa-62) pour le D.P.P.H. et 0,89°K pour CuCl₂, 2H₂O (Va-56).

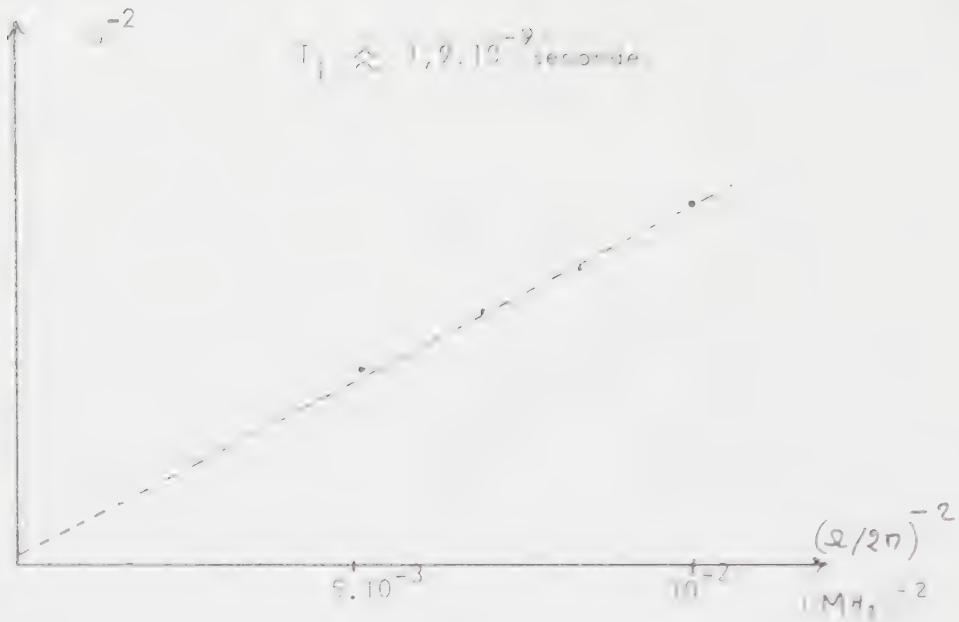


Fig. III-8. Détermination du temps de relaxation du monocristal de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à la température ambiante (Axe $[001] \parallel B_0$)

$$(T_2 \approx 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ seconde})$$

A₃ - Vérification sur un échantillon métallique

La détermination utilisant la tangente à l'origine et l'asymptote de $S(\Omega)$, plus précise que la méthode de la droite dans le cas des T_1 très courts ($< 10^{-9} \text{ s}$), a permis de mesurer le temps de relaxation du gadolinium métallique pur, dans le domaine paramagnétique à 353°K (Go-73).

Le tableau VIII donne les valeurs de $T_1 \text{ eff}$ et $T_2 \text{ eff}$ (7) mesurées par la méthode de modulation et la valeur de $T_2 \text{ eff}$ obtenue à l'aide d'un spectromètre conventionnel (Bu-72).

(7) Le temps de relaxation efficace $T_1 \text{ eff}$, dans le cas d'un échantillon métallique, a pour expression (La-68) en l'absence de BOTTLENECK : (Go-73)

$$\frac{1}{T_{1\text{eff}}} = \frac{1}{T_{1fs}} + \frac{1}{T_{fl}}$$

Spectromètre à Modulation (Go-73)		Spectromètre Conventionnel (Bu-72)
$T_1 \text{ eff. } 10^{10} \text{ s}$	(5) $T_2 \text{ eff. } 10^{10} \text{ s}$	$T_2 \text{ eff. } 10^{10} \text{ s}$
1,50	1,46	1,34

$T = 353^\circ\text{K}$
et
 $\gamma = 9,3 \text{ GHz}$

Tableau VIII - Valeurs des temps de relaxation du gadolinium paramagnétique à 353°K .

Discussion : La précision sur la mesure du temps T_1 est de 7 %. Celle des mesures de largeur de raie est estimée à 7 %. La loi $T_1 \approx T_2$ est donc bien vérifiée. Les valeurs indiquées sont en accord avec la valeur de T_2 obtenue à partir d'un spectromètre conventionnel.

B - CAS HOMOGENE $T_1 > T_2$ - Vérification sur un échantillon de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ à 77°K

Nous avons mesuré le temps T_1 relatif à la transition 2-3 en champ fort ($B_0 \approx 4000 \text{ Gauss}$) pour un monocristal de concentration $2,6 \cdot 10^{-3}$. Cette transition présente une seule constante de temps (St-65). La figure (III-9) donne le diagramme des niveaux ZEEMAN avec les notations classiques des états (Sc-59) (St-65).

Les figures (III-10 a,b) donnent la courbe $S(\Omega)$ et la détermination de T_1 . Le tableau IX rassemble les valeurs de T_1 obtenues par notre méthode et par la méthode de saturation pulsée pour des concentrations du même ordre.

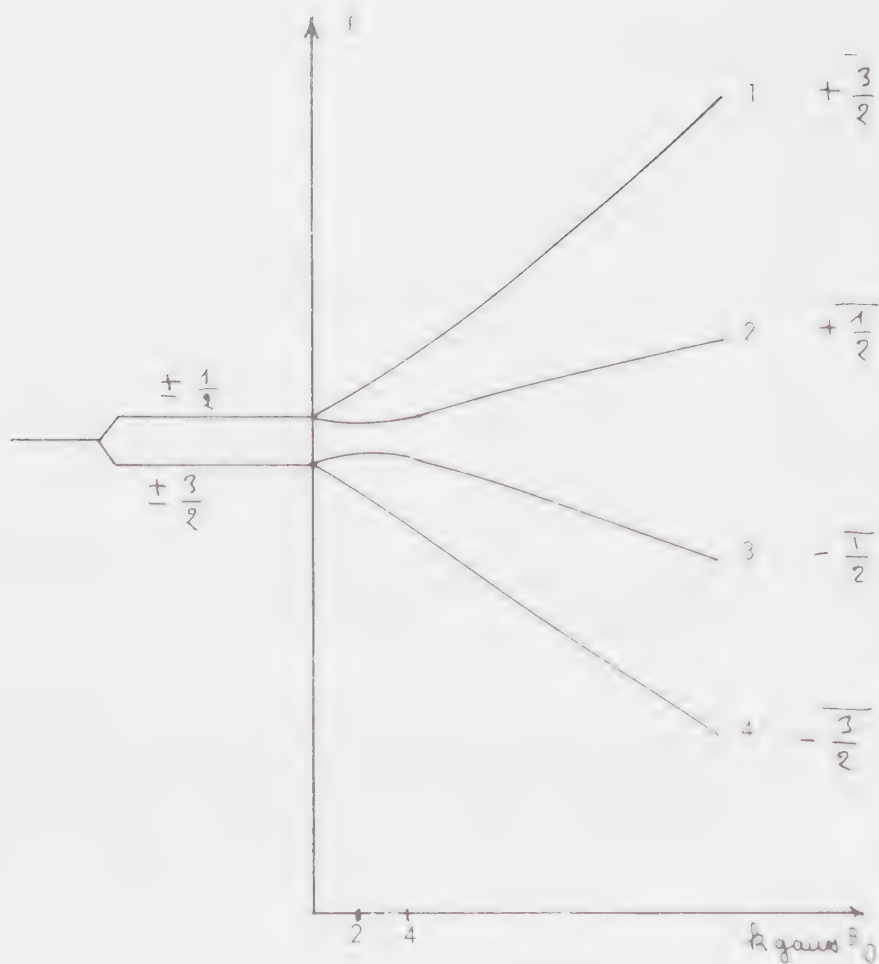


Fig. III-9. Diagramme des niveaux ZEEMAN de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ ($\theta \approx 60^\circ$)

	Méthode de Modulation	Méthode de Saturation pulsée (St-65)
Concentration	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
T_1	28	30

$T = 77^\circ \text{K}$

et

$\gamma = 9,3 \text{ GHz}$

Tableau IX - Valeurs de T_1 pour la transition 2-3 en champ fort d'un échantillon de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$.

Discussion : La précision sur les concentrations étant de 15 % on peut considérer que les échantillons testés ont sensiblement la même concentration. Les mesures de T_1 ayant une précision de 10 % dans les deux méthodes l'accord est bon entre les valeurs de T_1 .

Montrons que le temps T_1 n'est pas un temps de relaxation intrinsèque, c'est-à-dire relatif à une paire de niveaux.

L'aimantation longitudinale a pour équation (St-69) :

$$\langle M_z(t) \rangle \propto \sum \langle \bar{n} | S_z | \bar{n} \rangle P_{\bar{n}}^{(t)} \quad (\text{III-22})$$

avec
$$|\bar{n}\rangle = \sum_m \alpha(\bar{n}m) |m\rangle \quad (\text{III-23})$$

où $|\bar{n}\rangle$ et $|m\rangle$ désignent respectivement les états propres correspondant aux niveaux ZEEMAN et les états propres de S_z . Les coefficients $\alpha(\bar{n}m)$, calculés pour le champ $B_0 = 4000$ gauss, sont donnés par le tableau $\|\alpha\|$ ci-dessous :

$$\begin{array}{c|cccc} & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} \\ \hline \frac{3}{2} & 0,9 & -0,4 & -0,2 & 0 \\ \hline \frac{1}{2} & 0,3 & 0,9 & -0,2 & -0,2 \\ \hline -\frac{1}{2} & 0,2 & 0,2 & 0,9 & 0,3 \\ \hline -\frac{3}{2} & 0 & 0,2 & -0,4 & 0,9 \\ \hline \end{array} = \|\alpha\|$$

Chaque élément de matrice $\langle \bar{n} | S_z | \bar{n} \rangle$ a pour expression :

$$\langle \bar{n} | S_z | \bar{n} \rangle = \sum_m m \alpha^2(\bar{n}m) \quad (\text{III-24})$$

d'où

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{3}{2} \left| S_z \right| \frac{3}{2} \right\rangle &= 1,275 \\ \left\langle \frac{1}{2} \left| S_z \right| \frac{1}{2} \right\rangle &= 0,46 \\ \left\langle -\frac{1}{2} \left| S_z \right| -\frac{1}{2} \right\rangle &= 0,46 \\ \left\langle -\frac{3}{2} \left| S_z \right| -\frac{3}{2} \right\rangle &= 1,275 \end{aligned}$$



Fig. III-10 a. Courbe $S(\Omega)$ d'un échantillon de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ (Rubi)
(concentration $2,6 \cdot 10^{-3}$; température 77°K transition 2-3 en
champ fort)

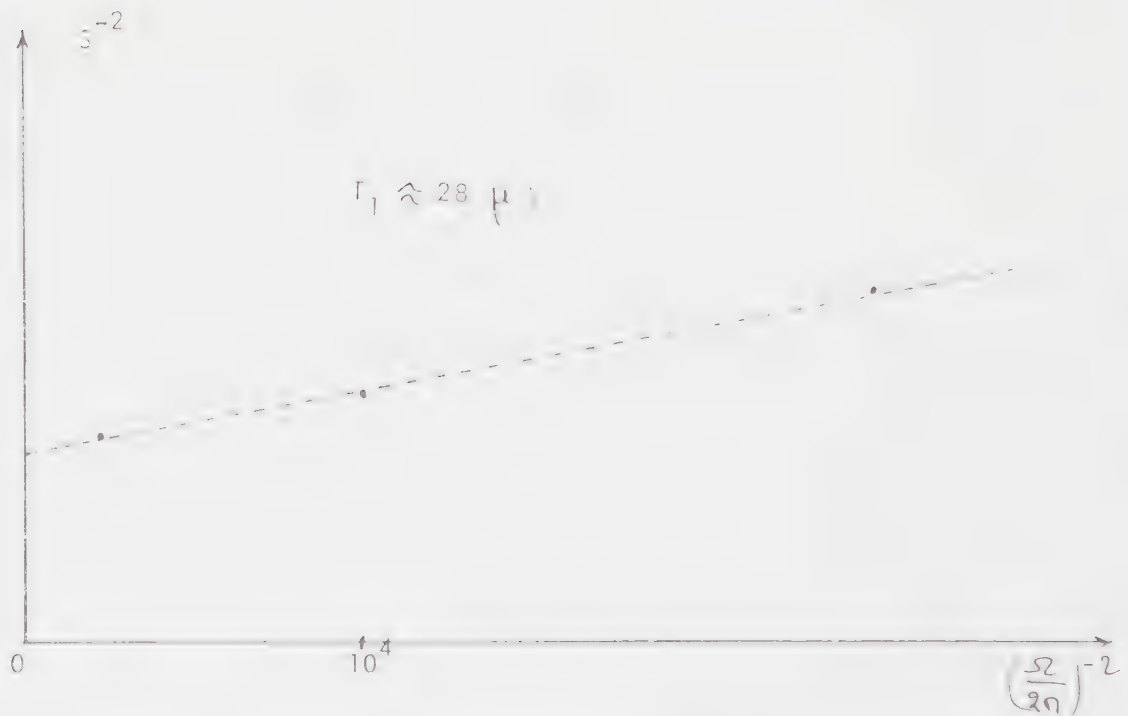


Fig. III-10 b. Détermination du temps de relaxation du rubi considéré à la fi-
gure III-9 a.

On déduit de (III-22) et de (III-24) l'équation de l'aimantation longitudinale

$$\langle M_z \rangle = 1,275 \frac{P_3}{2} + 0,46 \frac{P_1}{2} - 0,46 \frac{P_{-1}}{2} - 1,275 \frac{P_{-3}}{2}$$

Ainsi, quand on excite la transition 2-3, la réponse du système de spins, $\frac{d\langle M_z \rangle}{dt}$, dépend des populations de tous les niveaux. Ceci est le cas général pour les systèmes à plusieurs niveaux : les constantes de temps mesurées ne sont pas liées d'une manière simple aux temps de relaxation $T_1(ij)$ relatifs aux paires de niveaux (ij) . Cependant, pour le rubis, il est possible de déterminer un temps de relaxation intrinsèque. Nous montrerons ce résultat au paragraphe suivant.

C - RAIES INHOMOGENES

C₁ - Vérification sur le Naphtalène deutérié dans l'éthanol à 77°K

Nous avons mesuré le temps T_1 relatif à la transition $\Delta M = 1$ d'un échantillon de concentration 10^{-3} Mole / litre. La raie de résonance présente des singularités dues aux orientations aléatoires des molécules paramagnétiques dans le champ statique. CHACHATY et MARUANI (Ch-71) ont déterminé par la méthode de saturation progressive, le temps T_1 correspondant aux orientations canoniques. Ils ont trouvé une anisotropie plus faible et moins axiale que dans les monocristaux. Le tableau X indique les valeurs de T_1 correspondant à la singularité relative à l'axe des x dans les deux méthodes. La figure (III-11 a,b) donne la courbe $S(-\Omega)$ et la détermination du temps T_1 en appliquant la formule (III-4) relative aux raies inhomogènes.

Méthode de Modulation	Méthode de Saturation progressive (Ch-71)		
$C_{10}D_8$ dans éthanol	$\Delta M = 1$	77°K	9,3 GHz
$T_1 = 1,15 \cdot 10^{-7} \text{ s}$	$T_1 = 1,11 \cdot 10^{-7} \text{ s}$		

Tableau X - Valeurs de T_1 pour la transition $\Delta M = 1$ (singularité relative à l'axe des x) du Naphtalène deutérié dans l'éthanol.

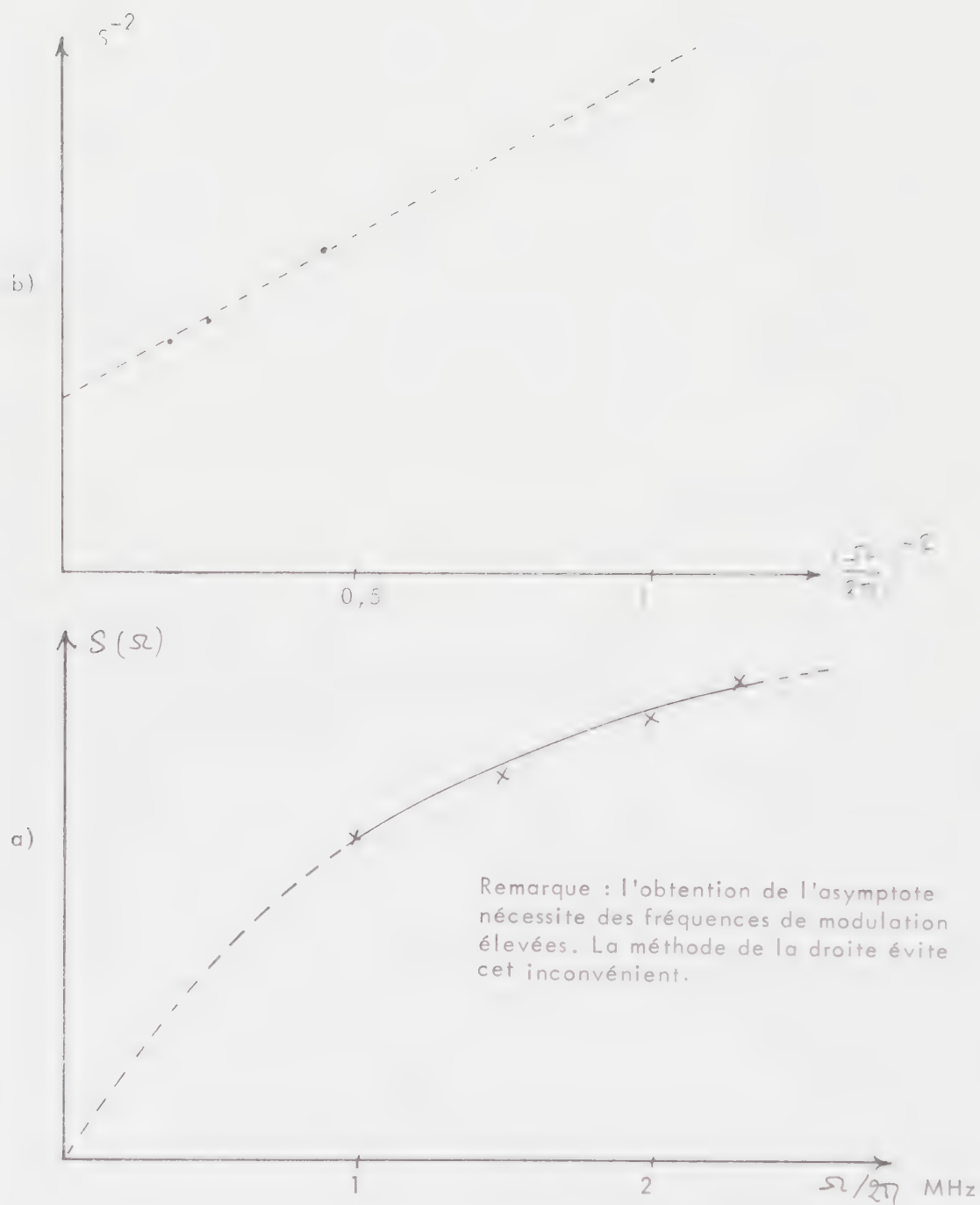


Fig. III-11 a et b. Détermination du temps T_1 relatif à la transition $\Delta M = 1$ d'un échantillon de $C_{14}D_{10}$ à $77^\circ K$.

$$T_1 \approx 11,5 \cdot 10^{-8} \text{ seconde}$$

Discussion : La précision de la méthode de saturation progressive est estimée à 25 % (Ch-71). Elle est de 10 % dans la méthode de modulation. L'écart entre les deux valeurs apparaît ainsi justifié.

C_2 - Vérification sur un échantillon de $MgO : Ni^{2+}$ à 104°K et à 123°K

Les mesures effectuées ont été indiquées précédemment au paragraphe III-2 D. Le tableau XI rassemble les valeurs obtenues par la méthode de modulation à 104°K et à 123°K. Nous avons également indiqué la valeur obtenue pour la même orientation à 123°K à l'aide d'un spectromètre conventionnel par la méthode des largeurs de raie.

	Méthode de Modulation			Méthode des largeurs de raie (Sm-69)
Concentration f	$2 \cdot 10^{-3}$			$5 \cdot 10^{-4}$
T	$T_1 \cdot 10^8 \text{ s}$			$T_1 \cdot 10^8 \text{ s}$
123°K	3,2			12,5 (3,1*)
104°K	4,6	4,4	4,2 (cf.II-2D)	4,5 * *

Tableau XI - Valeurs de T_1 relatives à la transition $\Delta M = 1$ pour un monocristal de $MgO : Ni^{2+}$ à 9,3 GHz.

* Estimation à la concentration $2 \cdot 10^{-3}$

* * Valeur extrapolée

Discussion : Le tableau XI montre que le temps T_1 décroît quand la concentration augmente et qu'il croît quand la température diminue. Nous montrerons au chapitre IV que dans le domaine RAMAN la loi $T_1 f \approx C^{\text{te}}$ est satisfaite. Les concentrations étant connues à 20 % près on constate que cette loi est vérifiée d'une manière acceptable à la température de 123°K.

III - 4. EXEMPLES DE DETERMINATION DE PLUSIEURS CONSTANTES DE TEMPS

Nous avons testé la méthode sur deux échantillons présentant des temps de relaxation assez longs afin que la constante de temps la plus courte puisse être appréciée.

A - VERIFICATION SUR UN MONOCRISTAL DE $MgO : Ni^{2+}$ A LA TEMPERATURE DE L'HELIUM LIQUIDE

Nous avons mesuré les temps de relaxation relatifs à la transition $\Delta M = 1$. Ce corps a donné lieu à de nombreuses études théoriques et expérimentales (Jo-67) (Le-67) (Ku-68) (Ra-70). Dans la gamme des basses températures deux temps T_1 dans le rapport 5 ont été calculés. Les figures (III-12 a,b) donnent la courbe $S(\Omega)$ et les temps T_1 et T_2 mesurés. Le tableau XII rassemble les valeurs obtenues ainsi que celles obtenues par la méthode de saturation pulsée (Le-67).

	Méthode de Modulation	Méthode de saturation pulsée (Le-67)	Valeurs Théoriques (Le-67)
f	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	très faible
τ_1	118 μs	309 μs	10,3 ms
τ_2	24,6 μs	519 μs	2,12 ms
τ_1 / τ_2	4,8	1,3	4,85

Tableau XII - Valeurs des constantes de temps de relaxation relatives à la transition $\Delta M = 1$ du sel $MgO : Ni^{2+}$.

Discussion : La méthode de modulation fournit le rapport théorique entre les deux constantes de temps alors que la méthode de saturation pulsée présente un écart considérable (1,3 au lieu de 4,8). Ce dernier semble dû à la méthode imprécise utilisée pour séparer les constantes de temps.



Fig. III-12 a. Courbe $S(\Omega)$ d'un échantillon de $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$ à $4,2^\circ\text{K}$ $B_0 \parallel [100]$

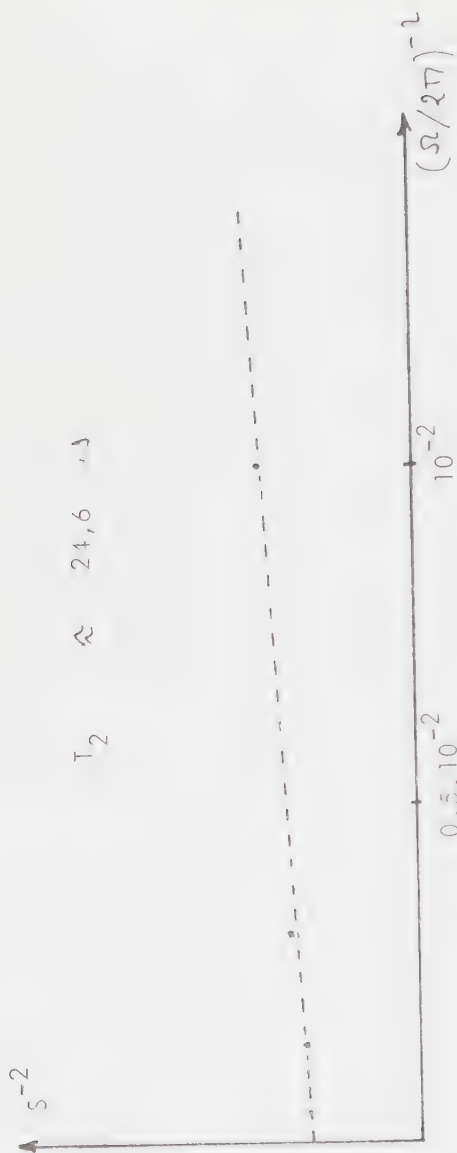


Fig. 11-12. Détermination des constantes de temps de l'échantillon de $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$ à $4,2^\circ\text{K}$

La valeur du temps de relaxation augmente quand la concentration diminue. On montre au chapitre IV que dans la gamme des très basses températures le temps T_1 dépend de la concentration par une loi du type $T_1 f \approx e^{\frac{1}{f}}$

Cette loi se vérifie bien pour la constante de temps la plus longue compte tenu de la précision sur les concentrations (20 %) et sur les mesures de relaxation (10 %).

L'écart considérable entre les valeurs théoriques et les valeurs obtenues par les deux méthodes peut s'expliquer par la diminution rapide du temps T_1 aux concentrations inférieures à 10^{-4} . Il peut être dû aussi aux hypothèses faites dans l'estimation théorique.

B - VERIFICATION SUR UN CRISTAL DE $Al_2O_3 : C^{3+}$ A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE

Nous avons mesuré les constantes de temps relatives à la transition 3-4 d'un monocrystal de dilution $1,3 \cdot 10^{-3}$. L'axe trigonal fait un angle de 60° avec le champ statique. Dans ces conditions, les études théoriques (Do-64) (St-65) prévoient l'observation de deux temps dans le rapport 2. Le diagramme des niveaux est donné par la figure (III-9). Les figures (III-13 a,b) donnent la courbe $S(\omega)$ et la détermination des constantes de temps.

Le tableau XIII présente les résultats obtenus à $77^\circ K$ à l'aide de la méthode de modulation et ceux obtenus à $4,2^\circ K$ à l'aide de la méthode de saturation pulsée.

	Méthode de Modulation	Méthode de Saturation pulsée (St-65)
	$1,3 \cdot 10^{-3}$ $77^\circ K$	$0,45 \cdot 10^{-3}$ $4,2^\circ K$
τ_1	17,2 μs	263 ms
τ_2	9,2 μs	210 ms
τ_1 / τ_2	1,85	1,25

Tableau XIII - Valeurs des constantes de temps relatives à la transition 3-4, à 9,3 GHz.

Discussion : La méthode de modulation donne une valeur du rapport τ_1 / τ_2 plus proche de la valeur théorique que la méthode de saturation pulsée.

En admettant une loi $T_1(T)$ en T^5 (Gi-62) (St-65) on calcule un temps $\tau_1 \approx 65 \mu s$ à $77^\circ K$ pour la concentration $0,45 \cdot 10^{-3}$. On montrera au chapitre IV que dans le domaine RAMAN, le temps de relaxation varie avec la concentration selon la loi $\tau_1 f \approx C^{1/2}$. Cette loi est bien vérifiée pour la constante τ_1 quand on tient compte de la précision sur les concentrations (20 %).

Montrons que les temps de relaxation mesurés représentent des temps de relaxation intrinsèques. Rappelons les formules déjà utilisées au paragraphe (III-3. B) :

$$\langle M_z \rangle = \sum \langle \bar{n} | S_z | \bar{n} \rangle P_{\bar{n}} \quad (\text{III-22})$$

$$|\bar{n}\rangle = \sum_m \alpha(\bar{n}m) |m\rangle \quad (\text{III-23})$$

$$\langle \bar{n} | S_z | \bar{n} \rangle = \sum_m m \alpha^2(\bar{n}m) \quad (\text{III-24})$$

La matrice $\|\alpha\|$ calculée pour la transition 3-4 ($B_0 \approx 2000$ gauss ; $f \approx 9,3$ GHz ; $\theta \approx 60^\circ$) s'écrit : (Sc-59)

$$\begin{array}{c|cccc} & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} \\ \hline \frac{3}{2} & 0,85 & -0,5 & -0,2 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0,3 & 0,7 & -0,5 & -0,4 \\ -\frac{1}{2} & 0,4 & 0,5 & 0,7 & 0,3 \\ -\frac{3}{2} & 0 & 0,2 & -0,5 & 0,85 \end{array} = \|\alpha\|$$

Les éléments de matrice $\langle \bar{n} | S_z | \bar{n} \rangle$ ont pour valeur :

$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{3}{2} \left| S_z \right| \frac{3}{2} \right\rangle &= 1,19 \\
 \left\langle \frac{1}{2} \left| S_z \right| \frac{1}{2} \right\rangle &= 0,015 \\
 \left\langle -\frac{1}{2} \left| S_z \right| -\frac{1}{2} \right\rangle &= -0,015 \\
 \left\langle -\frac{3}{2} \left| S_z \right| -\frac{3}{2} \right\rangle &= -1,19
 \end{aligned}$$

On en déduit l'équation de l'aimantation longitudinale :

$$\langle M_z \rangle \propto 1,2 \left(p_{\frac{3}{2}} - p_{-\frac{3}{2}} \right)$$

Ainsi, quand on excite la transition 3-4, la réponse du système de spins, $\frac{d\langle M_z \rangle}{dt}$, dépend seulement de la paire de niveaux $\left(+\frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right)$; les constantes de temps mesurées représentent donc des temps de relaxation intrinsèques.

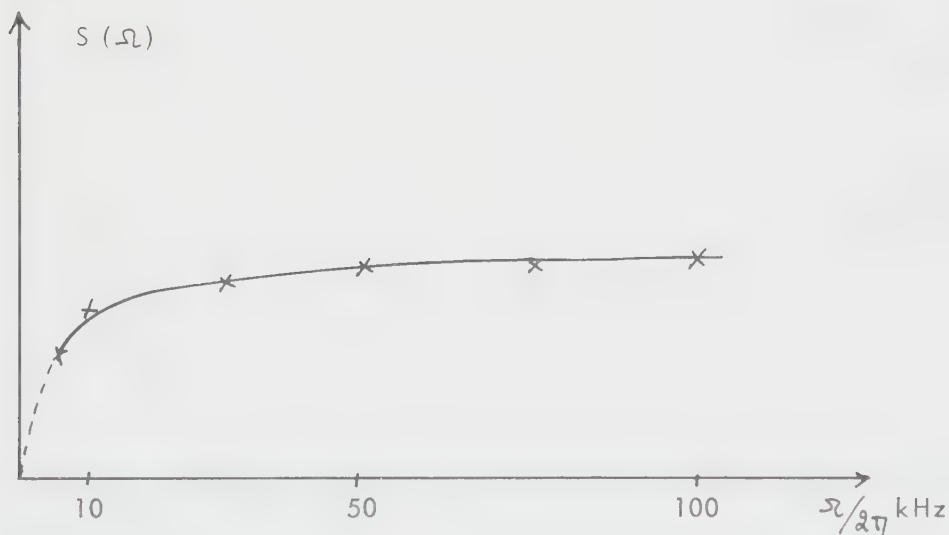


Fig. III-13 a. Courbe S (Ω) d'un Rubis à 77°K, transition 3-4, $\theta \approx 60^\circ$

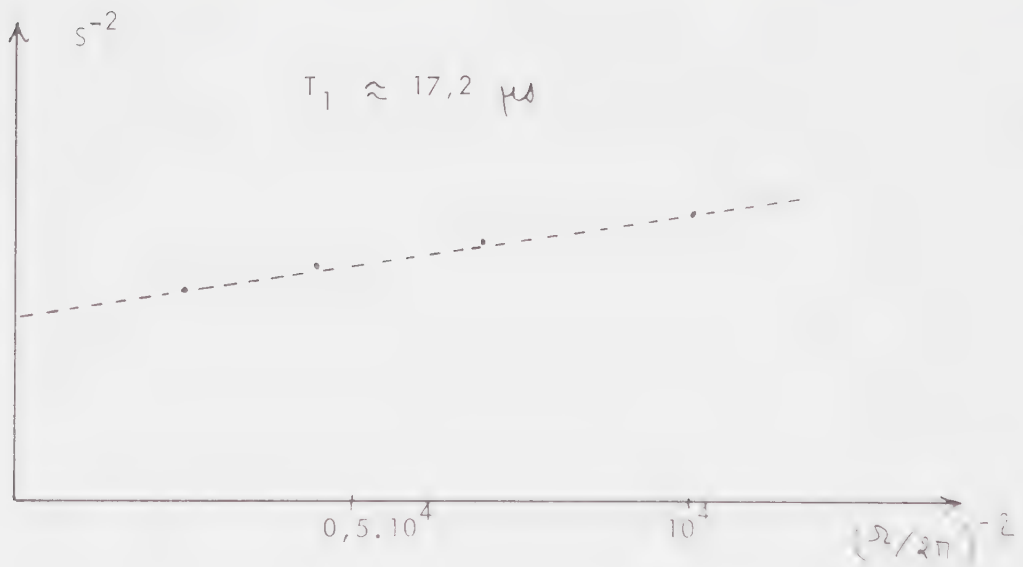
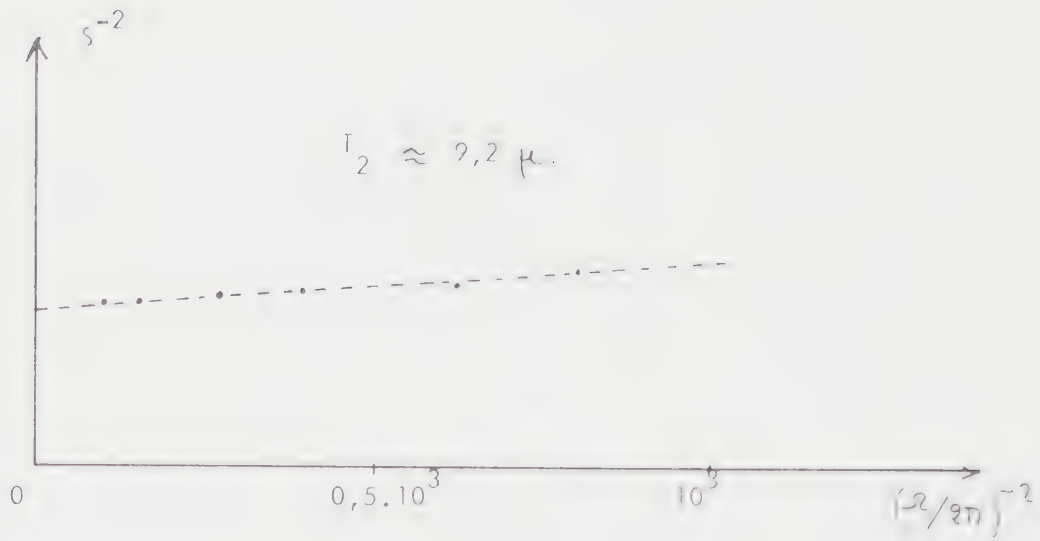


Fig. III-13 b. Détermination des constantes de temps du Rubis à 77°K
(cf. fig. III-11 a.)

III - 5. CONCLUSION PRATIQUE

La précision d'une mesure à l'aide de la méthode de modulation dépend de la valeur du rapport Signal / Bruit et du tracé de la courbe expérimentale $S(\omega)$. Elle est estimée dans chaque cas à partir de la distribution des points expérimentaux pour la pulsation $1/T_1$. Dans des conditions expérimentales optimales (bon rapport Signal / Bruit, courbe $S(\omega)$ tracée dans une large gamme de fréquences) la précision peut être supérieure à 5 % (Pe-65). Cette précision est comparable à celle fournie, dans des conditions optimales, par les méthodes de saturation pulsée (St-69) et par les méthodes d'échos de spins (Br-73). Les méthodes de saturation progressive ont en général une précision moins bonne (25 à 60 %) (Al-67) (Ch-71). La précision de la méthode des largeurs de raie peut être mauvaise (200 à 300 %) (Va-63).

La reproductibilité de la mesure est vérifiée en déterminant plusieurs fois T_1 pour le même échantillon, dans les mêmes conditions expérimentales. La dispersion des valeurs de T_1 reste inférieure à 15 % dans le cas des triplets organiques (Lo-73).

REFERENCES

- (Ab-73) G. ABLART, Thèse de spécialité, Toulouse, (1973) P. 79
- (Al-64) S.A. AL'TSHULER, B.M. KOZYREV, "Electron Paramagnetic Resonance", Academic Press, New-York, (1964), p. 213 - 298
- (Al-67) G. ALQUIE, Doctorat 3ème Cycle, Paris, (1967), p. 36 - 39
- (Al-68) R. ALGER, "Electron Paramagnetic Resonance", J. Wiley, New-York, (1968)
- (Am-63) American Institute of Physics Handbook, Mc Graw Hill, New-York, (1963)
- (Bl-48) N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND, Phys. Rev., 73, 679, (1948)
- (Bl-54) N. BLOEMBERGEN, S. WANG, Phys. Rev., 93, 72, (1954)
- (Bo-67) M. BORG, Thèse, Grenoble, (1967), p. 57
- (Bu-72) E. BURZO, F. DOMSA, Rev. Roum. Phys., 17, 893, (1972)
- (Br-73) I.M. BROWN, J. Chem. Phys., 58, 4242, (1973)
- (Ca-59) T.G. CASTNER, Phys. Rev., 115, 1506, (1959)
- (Ch-71) C. CHACHATY, J. MARUANI, C.R. Acad. Sci., 273, 1119, (1971)
- (Cl-67) S. CLEMENT, Rev. Phys. Appl., 2, 97, (1967)
- (Co-63) J. CONARD, C.R. Acad. Sci., 257, 4160, (1963)
- (Co-70) R.R. CONTE, "Eléments de Cryogénie", Masson, Paris, (1970), p. 10 - 187
- (Do-64) P.L. DONOHO, Phys. Rev., 133, A1080, (1964)
- (Fe-63) S.Y. FENG, N. BLOEMBERGEN, Phys. Rev., 130, 552, (1963)
- (Fl-58) P. FLEURY, J.P. MATHIEU, "Courants Alternatifs et Ondes Hertziennes" Eyrolles, Paris, (1958), p. 111
- (Gi-62) J.C. GILL, Proc. Phys. Soc., 79, 557, (1962)
- (Go-55) G. GOUDET, P. CHAVANCE, "Ondes Centimétriques", CHIRON, Paris, (1955), P. 56

- (Go-60) J.P. GOLDSBOROUGH, M. MANDEL, G.E. PAKE, Phys. Rev. Lett., 1, 13, (1960)
- (Go-73) J.C. GOURDON, B. VIGOUROUX, J. PESCIA, "Conference on EPR in metals, Haute-Nendaz", (1973)
- (Gr-70) J. Ph. GRIVET, Mol. Phys., 19, 389, (1970)
- (He-60) J. HERVE, J. PESCIA, C.R. Acad. Sci., 255, 2926, (1960)
- (Jo-67) J.B. JONES, M.F. LEWIS, Sol. St. Com., 5, 595, (1967)
- (Ko-63) Ph. KOTTIS, R. LEFEBVRE, J. Chem. Phys., 39, 393, (1963)
- (Ku-68) S. KUMAR, T. RAY, D.K. RAY, Phys. Rev., 176, 2, (1968)
- (La-68) D.C. LANGRETH, D.L. LOWAN, J.W. WILKINS, Sol. Sta. Com., 6, 131, (1968)
- (Le-67) M.F. LEWIS, A.M. STONEHAM, Phys. Rev., 164, 271, (1967)
- (Li-56) R. LIVINGSTON, H. ZELDES, J. Chem. Phys., 24, 170, (1956)
- (Lo-73) P. LOPEZ, J. Ph. GRIVET, J. PESCIA, C.R. Acad. Sci., (1973)
- (Na-68) A. NAKAMURA, "Researches of the Electrotechnical laboratory" n° 685, MTE, (1968), p. 8
- (Or-60) J.W. ORTON, P. AUZINS, J.E. WERTZ, Phys. Rev. Letters, 4, 128, (1960)
- (Pa-62) G.E. PAKE, "Paramagnetic Resonance", Benjamin, New-York, (1962) p. 94
- (Pe-65) J. PESCIA, Ann. Phys., 10, 389, (1965)
- (Po-53) A.M. PORTIS, Phys. Rev., 91, 1971, (1953)
- (Po-71) C.P. POOLE, H.A. FARACH, "Relaxation in Magnetic Resonance" Academic Press, New-York, (1971), p. 9 - 25
- (Ra-70) D.K. RAY, T. RAY, M.J.L. SANGSTER, S.K. GUPTA, Phys. Rev., 2, 8, (1970)
- (Sc-59) E.O. SCHULZ du BOIS, B.S.T.J., 38, 271, (1959)

- (Sm-69) S.R.P. SMITH, F. DRAVNIIEKS, J.E. WERTZ, *Phys. Rev.*, 178, 471, (1969)
- (Si-61) L.S. SINGER, J. KOMMANDEUR, *J. Chem. Phys.*, 34, 133, (1961)
- (St-65) K.J. STANDLEY, R.A. VAUGHAN, *Phys. Rev.*, 139, A1275, (1965)
- (St-69) K.J. STANDLEY, R.A. VAUGHAN, "Electron Spin Relaxation Phenomena in Solids", Hilger LTD, London, (1969) p. 100 - 108 - 153
- (Ur-68) I. URSU, "La résonance paramagnétique électronique", DUNOD, Paris, (1968), p. 245
- (Va-56) L. VAN GERVEN, A. VAN ITTERBEEK, E. de WOLF, *J. Phys. Rad.*, 17, 140, (1956)
- (Va-63) L. VAN GERVEN, A. VAN ITTERBEEK, L. DE LAET, in "Paramagnetic Resonance", vol. II, W. LOW, Academic Press, New-York, (1963), p. 905
- (Vi-73) B. VIGOUROUX, Thèse spécialité, Toulouse, (1973)
- (Wa-59) J.H. Van der WAALS, M.S. de GROOT, *Mol. Phys.*, 2, 333, (1959)

- CHAPITRE IV -

QUELQUES PROBLEMES DE LA RELAXATION

SPINS-PHONONS DANS LES IONS DE TRANSITION

IV - 1. ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA LOI $T_1^{-1}(f, T)$

A - Ecriture de $T_1^{-1}(f, T)$ à l'aide d'un développement en série

B - Recherche d'une loi générale des dépendances $T_1(f, T)$ (cf. Annexe II)

a) Introduction du paramètre concentration

b) Dépendances $T_1^{-1}(f, T)$

c) Vérifications sur les résultats de la littérature

C - Vérifications expérimentales dans trois cas particuliers

C_1 - Choix des échantillons

C_2 - Vérification sur $MgO : Ni^{2+}$

C_3 - Vérification sur Cu^{2+} dans un sel de TUTTON

C_4 - Vérification sur T_m^{2+} dans CaF_2

IV - 2. ETUDE DE QUELQUES ASPECTS DE LA LOI $T_1(T)$ DANS UN TRIPLET IONIQUE

A - Résultats

B - Discussions

C - Détermination des temps de relaxation à partir de l'hamiltonien d'interaction spins-phonons

IV - 3. ETUDE DE QUELQUES ASPECTS DE LA LOI $T_1(\Theta)$ DANS UN TRIPLET IONIQUE

A - Résultats

B - Interprétation

IV - 4. ETUDE COMPARATIVE DE LA RELAXATION DES TRANSITIONS PERMISES ($\Delta M = 1$) ET INTERDITE ($\Delta M = 2$) de $MgO : Ni^{2+}$

IV - 1. ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA LOI $T_1^{-1}(f, T)$

A - ECRITURE DE $T_1^{-1}(f, T)$ A L'AIDE D'UN DEVELOPPEMENT EN SERIE

Considérons un monocristal, solution solide d'un sel paramagnétique dans une matrice diamagnétique isomorphe.

Supposons la concentration très faible ($f < 10^{-4}$ par exemple (1)). L'orientation du cristal par rapport au champ ZEEMAN étant fixée, T_1 est fonction de la température. On peut écrire, avec les notations usuelles (Or-61) (Bl-62) (St-69) :

$$\begin{aligned} T_1^{-1} &= T_{1D}^{-1} + T_{1O}^{-1} + T_{1R}^{-1} \\ &= AT + B \exp - \frac{\Delta}{kT} + C T^n \end{aligned} \quad (IV-1)$$

Nous avons alors imaginé d'écrire (IV-1) sous la forme générale :

$$T_1^{-1} = \sum_i A_i T^{n_i} \quad (IV-1 \text{ bis})$$

avec l'approximation (Le-61) valable dans une gamme déterminée de température :

$$\begin{aligned} B \exp - \frac{\Delta}{kT} &\approx B' T^{n'} \\ \text{où } n' &> 9 \end{aligned} \quad (IV-2)$$

L'équation (IV-1 bis) est donc très générale et chaque terme de la somme prédominera dans une gamme particulière de température.

Si f devient supérieure à 10^{-4} , T_1 dépendra à la fois de T et de f . Les expériences développées jusqu'à ce jour montrent qu'en général, la loi semble prendre la forme :

$$T_1^{-1} = B f^p T^m \quad (IV-3)$$

Si l'on envisage une concentration quelconque on aura :

(1) f désigne la concentration en centres (nombre de centres paramagnétiques / nombre de centres diamagnétiques). Elle varie entre la valeur nulle correspondant au sel très dilué et une valeur très grande correspondant au sel concentré.

$$T_1^{-1} = \sum_n A_n T^n + \sum_j B_j f^{pj} T^{nj} \quad (IV-4)$$

$$= \sum_K C_k f^{pk} T^{nk} \quad (IV-4 \text{ bis})$$

En pratique, l'indice k est au plus égal à 3 ou 4 et chaque terme de la somme devient prédominant dans un domaine (f, T) particulier (Ka-63) (At-64) (Gi-65).

B - RECHERCHE D'UNE LOI GENERALE DES DEPENDANCES $T_1^{-1}(f, T)$

Nous envisageons dans l'Annexe II l'influence de la concentration sur la relaxation dans les différents cas suivants (cf. ANNEXE II).

- cas des faibles concentrations ($f < 10^{-4}$) : T_1 est indépendant de f ;
- cas des concentrations moyennes : $10^{-4} < f < x$ (x , qui varie selon le sel, est le plus souvent, compris entre 10^{-2} et 10^{-3}) : la relaxation croisée devient effective et les amas apparaissent ;
- cas des concentrations élevées ($f > x$) : l'ensemble des amas constitue un système thermodynamique supplémentaire appelé Réservoir d'Echange. Les chaleurs massiques C_x et les constantes de conductibilités thermiques α_{xy} deviennent des paramètres de relaxation ;
- cas des sels concentrés : tous les sites possibles sont occupés par des centres paramagnétiques.

Le tableau I rassemble les principales dépendances $T_1^{-1}(f, T)$ qui apparaissent quand la concentration augmente. Dans le tableau I bis de l'Annexe II nous donnons un certain nombre d'exemples obtenus à partir d'expériences. Ces exemples, constituent une bonne vérification des lois théoriques du tableau I.

C - VERIFICATIONS EXPERIMENTALES DANS TROIS CAS PARTICULIERS

C₁ - Choix des échantillons :

Nous avons vérifié les lois précédentes sur trois échantillons :

- l'ion Ni^{2+} ($3d^8$) dans MgO
- l'ion Cu^{2+} ($3d^9$) dans un sel de TUTTON
- l'ion Tm^{2+} ($4f^{13}$) dans $Ca F_2$.

Gamme de concentration	Dépendance $T_1^{-1}(f, T)$	Commentaires
quelconque $0 < f < \infty$	$T_1^{-1} = \sum_k c_k f^{1/2} T^{n_k}$ (IV-4 bis)	$k \leq 3,4$ en pratique ; chaque terme est prépondérant dans un domaine (f, T) particulier.
$f < 10^{-4}$ concentrations faibles	$T_1^{-1} = \sum_i A_i T^{n_i}$ (IV-1 bis)	T_1^{-1} indépendant de la concentration Relation par modulation du champ cristallin.
$10^{-4} < f < x$ concentrations moyennées	Relaxation croisée entre spins isolés : $T_1^{-1} = A f^m + B T^n + C f T^q$ (IV-5) Relaxation croisée entre spins isolés (T_1) et spins d'amas (T_{1a}) si $T_{12} < T_{1a} : T_1^{-1} \propto f^{p-1} T_{1a}^{-1}$ (IV-6) si $T_{12} > T_{1a} : T_1^{-1} \propto f^p T_{12}^{-1}$ (IV-7)	T_1^{-1} croît vite avec f ; x dépend du sel, souvent compris entre 10^{-2} et 10^{-3} .
$x < f$ concentrations élevées	$\chi_{mp,ex} \ll \chi_{ex,el} : \quad \partial T_1^{-1} / \partial T \approx 0$ (IV-8) $T_1^{-1} \approx T_{mp,ex}^{-1}$ $T_1^{-1} \propto f^{a-1} f', b$ (IV-9) $\chi_{mp,ex} \leq \chi_{ex,el}$ $T_1 \approx \frac{C_{mp} + C_{ex}}{C_{mp}} T_{mp,ex}$ (IV-10)	Apparition d'un troisième système thermodynamique (Réservoir d'Echange) Discussion en fonction de la constante de conductivité thermique $\chi_{ex,el} \propto T_{ex}^{-1}$

Gamme de concentration	Dépendance $T_1^{-1}(f,T)$	Commentaires
	$\frac{\partial T_{1p.ex}}{\partial T} \approx 0$ $\alpha_{p.ex} > \alpha_{ex.l} ;$ $T_1 \approx \frac{C_m + C_{ex}}{C_{ex}} T_{1ex.l} \quad (IV-11)$ $\alpha_{p.ex} \gg \alpha_{ex.l} ;$ $T_1 \approx T_{1ex.l} \quad (IV-12)$ Direct $T_1^{-1} \propto f^2 T \quad (IV-15)$ Raman $T_1^{-1} \propto f T^m \quad (IV-16)$	
Sels concentrés $T > T_{NEEL}$	$\frac{\partial T_1}{\partial T} \approx 0 \quad T_1 \approx T_2 \quad (IV-18)$	Le Réservoir d'Echange est tel que $\mathcal{K}_{ex} \gg \mathcal{K}_z, \mathcal{K}_{dd}$

Tableau I - Dépendances $T_1^{-1}(f,T)$ des principaux processus de relaxation qui apparaissent dans les ions de transition quand la concentration augmente.

Ces sels ont été retenus pour les raisons suivantes :

- signal de résonance suffisamment intense pour permettre des mesures de relaxation jusqu'à des températures assez élevées dans le processus RAMAN ;
- facilité d'obtention des échantillons par fabrication locale (Sel de TUTTON) ou par prêts interlaboratoires (Ni^{2+} dans MgO , T_m^{2+} dans CaF_2) ;
- intérêt suscité par l'étude de la relaxation dans $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$ et $\text{CaF}_2 : \text{T}_m^{2+}$ du point de vue pratique et théorique ;
- possibilité de compléter et de vérifier par nos expériences les résultats déjà acquis.

C_2 - Vérification sur $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$:

Ce sel présente une symétrie presque cubique autour de l'ion non de KRAMERS Ni^{2+} ($3d^8$). La figure (IV-2) donne le diagramme des niveaux en l'absence de champ ZEEMAN (In-67).

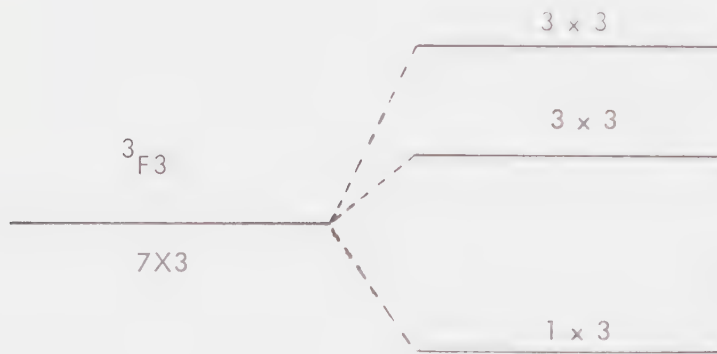


Fig. IV-2. Diagramme des niveaux de Ni^{2+} dans un champ cubique.

Le spin effectif vaut 1 (Etat triplet) et l'hamiltonien de spin s'écrit (Le-67) (Sm-69) :

$$\mathcal{H} = g \beta B_0 S \quad \text{avec} \quad g \approx 2,227 \quad (\text{IV-19})$$

Le spectre se compose de deux raies : l'une correspondant à la transition $\Delta M = 1$, l'autre à la transition $\Delta M = 2$.

Seule la raie $\Delta M = 1$ avait donné lieu à des études de RPE et de relaxation. Les mesures directes de T_1 avaient été faites dans la gamme 1,8 - 40°K pour $f < 10^{-3}$ (Jo-67) (Le-67) (He-71). La méthode des largeurs de raie avait permis la détermination de T_1 dans le domaine RAMAN à 123 et 130°K (Sm-69).

Nos expériences à concentration variable ont porté seulement sur la raie $\Delta M = 1$.

Le tableau II et la figure (IV-3) résument les résultats obtenus :

f	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	Valeur théorique ($f \approx 0$)
4,2°K T_1	0,809 ms *	0,125 ms **	0,048 ms **	10,3 ms (Le-67)
77°K T_1	$7,6 \cdot 10^{-7}$ s *	$1,21 \cdot 10^{-7}$ s **	$4,32 \cdot 10^{-8}$ s **	$134,5 \cdot 10^{-7}$ s (Jo-67)
$B_0 // [100] \quad ; \quad \Delta M = 1 \quad ; \quad 9,3 \text{ GHz}$				

* (Jo-67) Méthode de Saturation pulsée (valeur extrapolée à 77°K)

** Résultats de nos mesures par la méthode de modulation

Tableau II - Valeurs de T_1 ($\Delta M = 1$) pour $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$

Discussion :

a) Gamme $0 < f < 3 \cdot 10^{-4}$: Le temps T_1 relatif à la concentration $3 \cdot 10^{-4}$ est beaucoup plus faible que celui calculé pour la concentration nulle. L'écart est plus important à basse qu'à haute température. Ceci semble indiquer que le processus dépendant de la concentration est prépondérant.

b) Dans la gamme $3 \cdot 10^{-4} < f < 5 \cdot 10^{-3}$, les dépendances $T_1(f)$ à haute et basse températures sont similaires et satisfont à la loi (cf. figure IV-3) :

$$T_1^{-1} \propto f \quad (\text{IV-20})$$

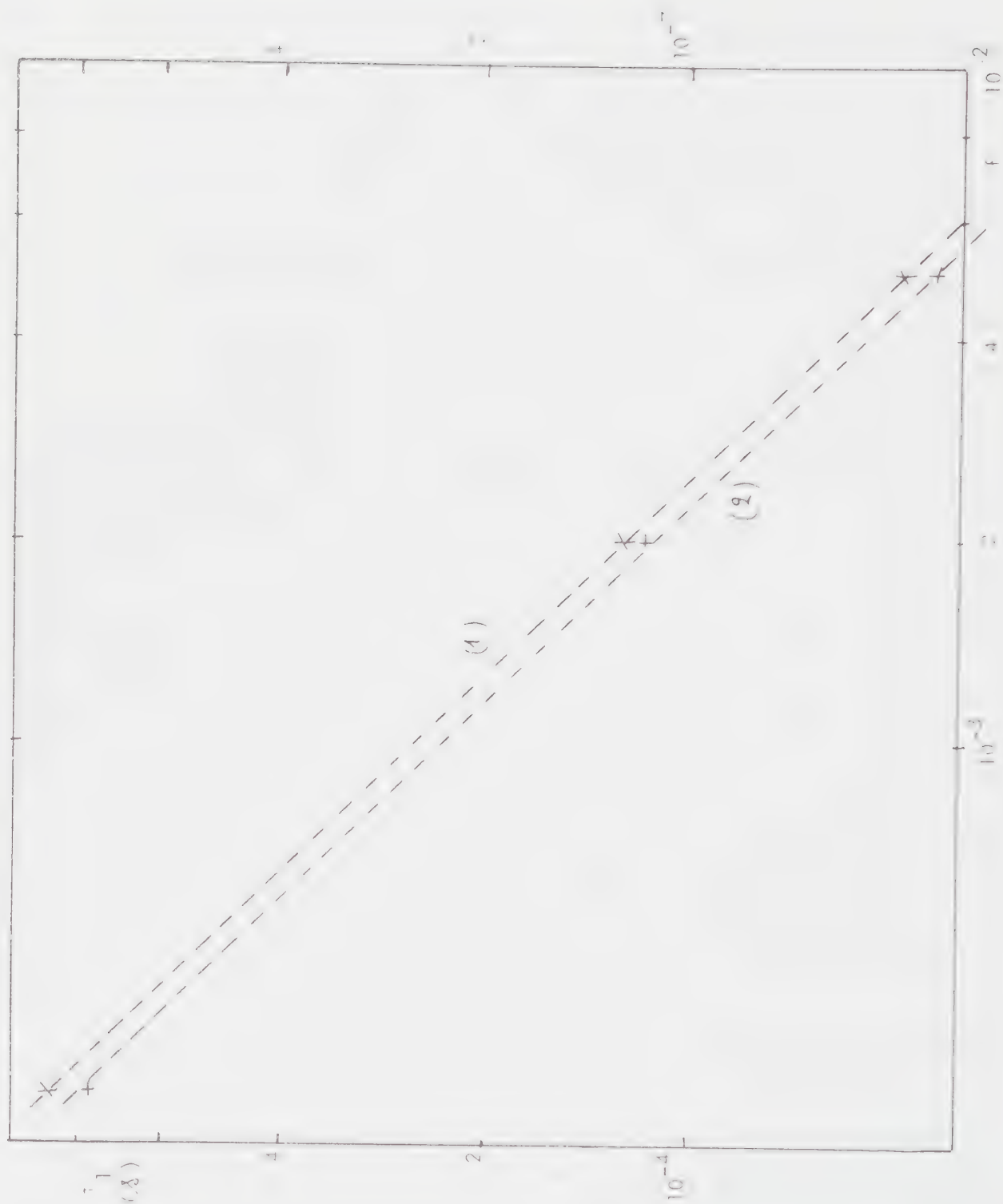


Fig. IV-3. Courbes $T_1(f)$ pour $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$

- (1) à $4,2^\circ\text{K}$
- (2) à 77°K

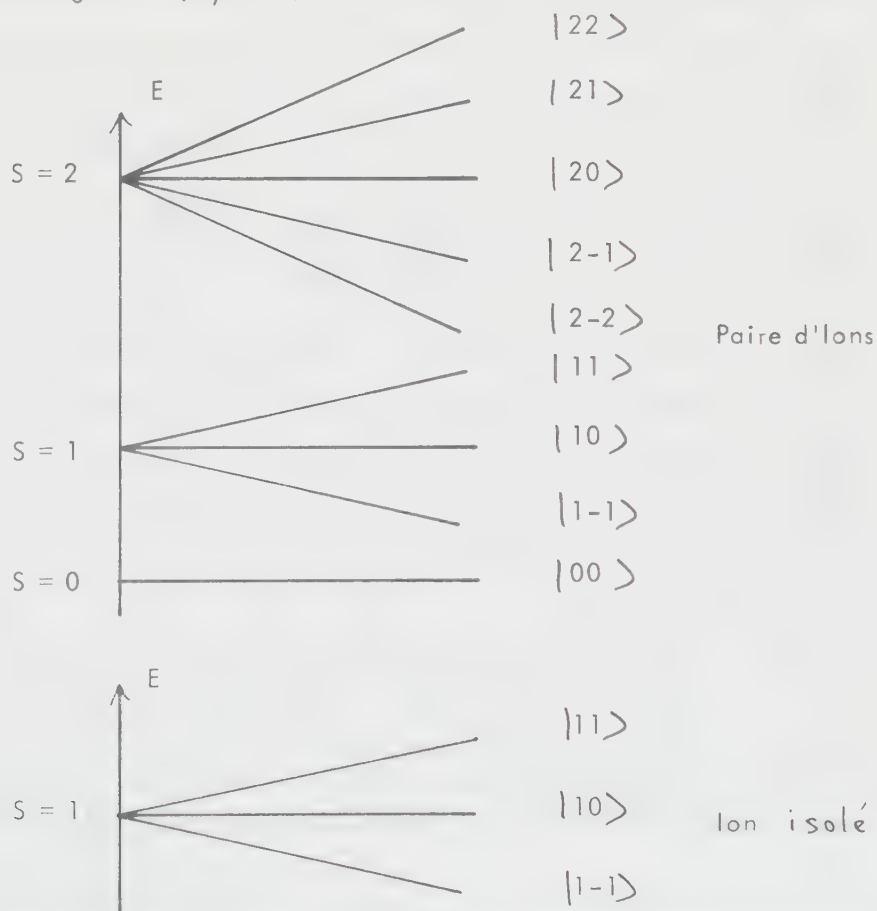
Cette équation, du type (IV-6), rend compte d'une relaxation croisée entre spins isolés et paires d'ions. La relaxation par l'intermédiaire d'impuretés (2) est peu probable compte tenu du fort couplage spins-phonons de Ni^{2+} dans MgO (Le-67). La présence de paires a été mise en évidence par des expériences de résonance paramagnétique acoustique (Le-68). Montrons que la relaxation par les paires d'ions peut être efficace.

Considérons deux spins identiques S^i et S^j couplés par une interaction isotrope $J S^i S^j$. En prenant la direction de B_0 pour axe Oz , l'hamiltonien de la paire s'écrit, quelle que soit la direction de B_0 (Le-68) :

$$\mathcal{H} = g \beta B_0 (S_z^i + S_z^j) + J S^i S^j \quad (\text{IV-21})$$

En champ nul les états propres de la paire sont un singulet, un triplet et un quintuplet. La figure (IV-4) montre le diagramme de niveaux d'un ion isolé et d'une paire (si $J > 0$). Pour l'ion isolé et la paire les écarts entre les niveaux successifs des multiplets sont égaux pour le même champ B_0 ($Mg \beta$; $|M| \leq S$, $S = 0, 1, 2$).

Fig. IV-4. Schéma des niveaux d'énergie en fonction du champ statique d'un ion isolé et d'une paire d'ions couplés isotropiquement.



(2) Les produits de base utilisés pour la fabrication des échantillons ont la qualité "pour analyse". Les impuretés représentent globalement, moins de 500 ppm.

Les fonctions d'onde se calculent à l'aide des coefficients de CLEBSCH - GORDAN à partir des fonctions (M^i, M^j) . Pour le triplet $S = 1$ de la paire (Le-68), il vient :

$$\begin{aligned} |11\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(1,0) - (0,1)] \\ |10\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(1,-1) - (-1,1)] \\ |1-1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(-1,0) - (0,-1)] \end{aligned} \quad (\text{IV-22})$$

Les états $S = 0$ et $S = 2$ sont symétriques par rapport à la permutation de 2 spins ; l'état $S = 1$ est antisymétrique. L'hamiltonien de couplage $\mathcal{H}_c$ des paires avec les phonons peut être mis sous la forme

$$\mathcal{E} [f(S^i) + f(S^j)]$$

où $\mathcal{E}$ désigne la déformation et f un opérateur agissant sur le spin i (Le-68). Il est symétrique par rapport à la permutation de deux spins. Par suite les transitions de relaxation se produisent entre états de même symétrie, soit à l'intérieur des multiplets $S = 1$ et $S = 2$, soit entre le singulet $S = 0$ et le quintuplet $S = 2$. La figure (IV-4) montre que les raies correspondant aux transitions des ions isolés se superposent aux raies à l'intérieur des multiplets puisque l'écart entre niveaux consécutifs est le même pour le même champ B_0 . La relaxation croisée devient efficace entre ions isolés (dans l'état $S = 1$) et paires d'ions (dans les états $S = 1$ et $S = 2$) (Bl-62) (Gi-62) (Pr-64) (Ha-66).

c) La même dépendance $T_1(f)$ à haute et basse températures semble indiquer que le quintuplet est le niveau fondamental de la paire ($J < 0$). En effet, si le singulet était le plus bas ($J > 0$, figure IV-4), le nombre de transitions de relaxation croisée augmenterait avec la température et la variation de T_1^{-1} avec f serait moins rapide que la loi linéaire (3).

C₃ - Vérification sur Cu²⁺ dans le sel de TUTTON

C_u^x Mg^{1-x} K₂ (SO₄)₂, 6 H₂O : chaque complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ présente une symétrie presque cubique ; la distorsion tétragonale ne modifie pas l'état fondamental de l'ion (Bl-49) (St-65) et évite les complications dues à l'effet JAHN-TELLER (Gi-65).

(3) La détermination du signe de J peut être obtenu par étude de la variation de l'intensité des raies de paire en fonction de la température.

La figure (IV-5) indique le diagramme des niveaux :

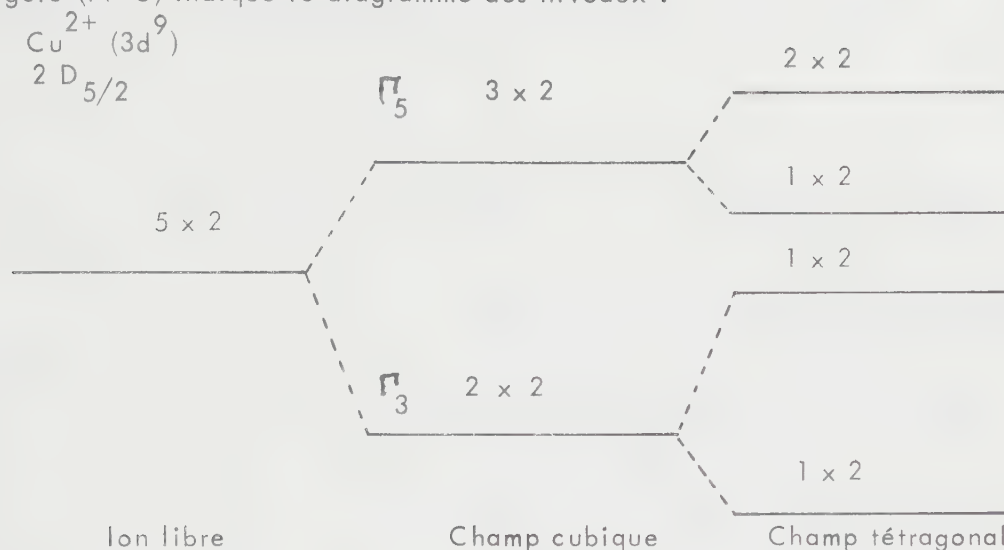


Fig. IV-5. Diagramme de niveaux de Cu^{2+} dans la symétrie octaédrique à composante tétragonale.

La cellule unité contient deux ions non-équivalents : les deux raies, qui se recouvrent pour une concentration élevée, laissent apparaître dans le sel dilué une structure hyperfine de huit raies (Ba-52) (Gi-65).

La mesure directe du temps de relaxation avait été possible pour certains sels de TUTTON au-dessous de 20°K (Gi-65) (Na-65) (St-65).

Le tableau III rassemble les valeurs de T_1 obtenues pour le sel de TUTTON non encore testé dans la littérature $\text{Cu}^x \text{Mg}^{1-x} \text{K}_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4). L'orientation est telle que les deux types d'ions sont équivalents (Gi-65) ; le spectre présente alors quatre composantes de structure hyperfine dans la gamme de concentration considérée. La figure (IV-6) donne l'allure de la courbe $T_1(f)$ à 77°K pour la composante $I_3 \sim -\frac{1}{2}$

f	0,1 %	0,3 %	1 %	5,3 %
$10^8 T_1 \text{ s}$	14	7,12	3,7	3,3

Tableau III - Valeurs de T_1 mesuré pour Cu^{2+} dans le sel de TUTTON à 77°K , 9,3 MHz et $B_0 // [001]$.

(4) Les produits ayant servi à la préparation des échantillons sont des produits PROLABO, de qualité "RP cristallisé pour analyse". Ils contiennent moins de 100 ppm d'impuretés globales.



Fig. IV-6. Courbe $T_1(f)$ pour Cu^{2+} dans Sel de TUTTON à 77°K 9,3 GHz
 $B_0 \parallel [\bar{0}01]$

Discussion : La figure (IV-6) met en évidence une loi $T_1(f)$ du type

$$T_1^{-1} \propto f^p \quad (IV-23)$$

avec $p \approx 0,6$ pour $0,1 \% < f < 1 \%$

Le temps T_1 est sensiblement indépendant de la concentration dans la gamme $1 \% < f < 5,3 \%$.

Pour les concentrations faibles ($f < 10^{-4}$), T_1 devient indépendant de f (Gi-65) (Na-65); pour les concentrations élevées ($f > 10 \%$), la relaxation s'effectue par le réservoir d'échange en bon contact thermique avec le système de spins et tend à devenir indépendante de la température et de la concentration.

Si la relaxation croisée à l'intérieur du système de spins, intervenait seule, l'exposant p serait entier, égal à 1 dans le cas d'une relaxation à 2 spins (cf. équation IV-5). Un exposant inférieur à l'unité peut indiquer qu'un autre processus de relaxation se superpose au précédent, ou que l'échange est déjà fort et le réservoir d'échange presque formé.

C_4 - Vérification sur T_m^{2+} dans CaF_2 :

Ce composé de terre rare est l'un des systèmes les plus simples donnant une structure hyperfine ($S = 1 = 1/2$).

La figure (IV-7) donne le diagramme des niveaux en négligeant l'interaction hyperfine (Sa-70).

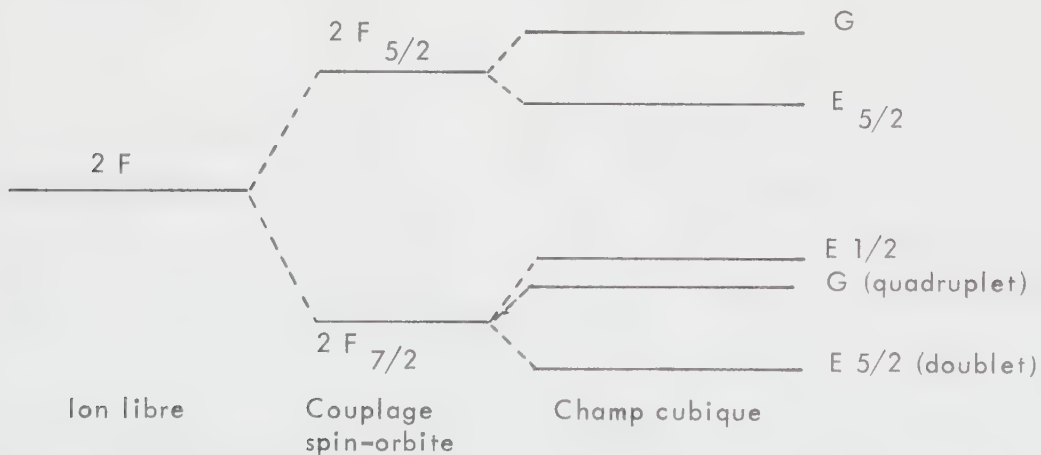


Fig. IV-7. Diagramme de niveaux de l'ion T_m^{2+} dans la symétrie de CaF_2 .

En tenant compte de l'interaction hyperfine, l'hamiltonien de spin s'écrit (Ba-71) (Ab-72) :

$$\mathcal{H} \approx g \beta B_0 S + A I S \quad (\text{IV-24})$$

$$g = 3,45$$

$$A = -1104 \text{ MHz}$$

Le diagramme des sous-niveaux ZEEMAN du doublet fondamental $E 5/2$, en tenant compte du mélange d'états, est conforme à la figure (IV-8) (Be-65) (Mo-68) (Ba-71).

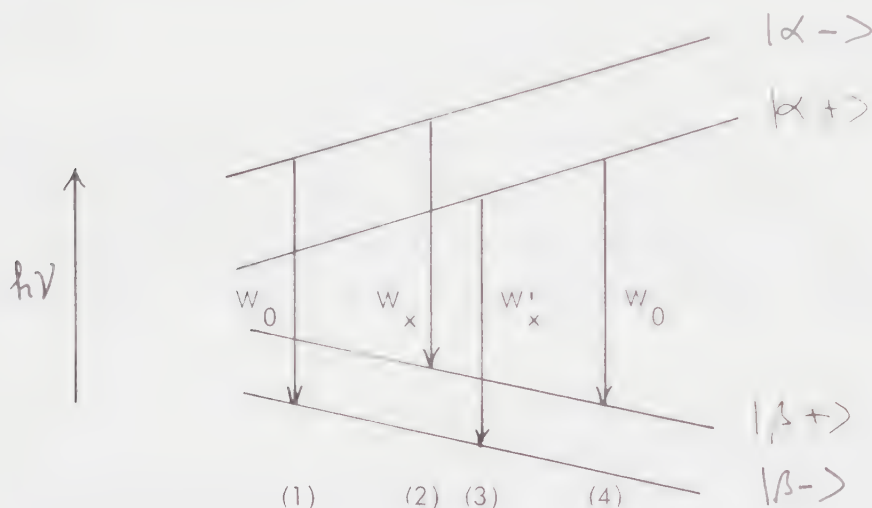


Fig. IV-8. Transitions permises (1) (4) et transitions "obliques" (2) (3) de T_m^{2+} dans CaF_2 .

On y distingue les transitions permises ($\Delta M_S = 1$ et $\Delta M_L = 0$; "electronic transitions") et les transitions interdites ($\Delta M_S = 1$ et $\Delta M_L = 1$; "Transitions hyperfines ou obliques") (Ba-60) (Ab-72). Les raies satellites correspondant aux transitions interdites n'ont été étudiées directement ni du point de vue RPE ni du point de vue RSR (Hu-65) (Sa-70) (Ab-72). La figure (IV-9) donne le spectre d'absorption à 9,3 GHz d'un échantillon à 0,1 % de T_m^{2+} dans CaF_2 à 4,2° K. On distingue les deux raies hyperfines correspondant à $\Delta M_L = 0$ et les deux raies satellites correspondant aux transitions interdites

$\Delta M_L = 1$. La distance entre un pic $\Delta M_L = 0$ et un pic satellite $\Delta M_L = 1$ est de l'ordre de 30 gauss ($\sim \frac{A}{g} \Delta M_L$ (Sa-70)).

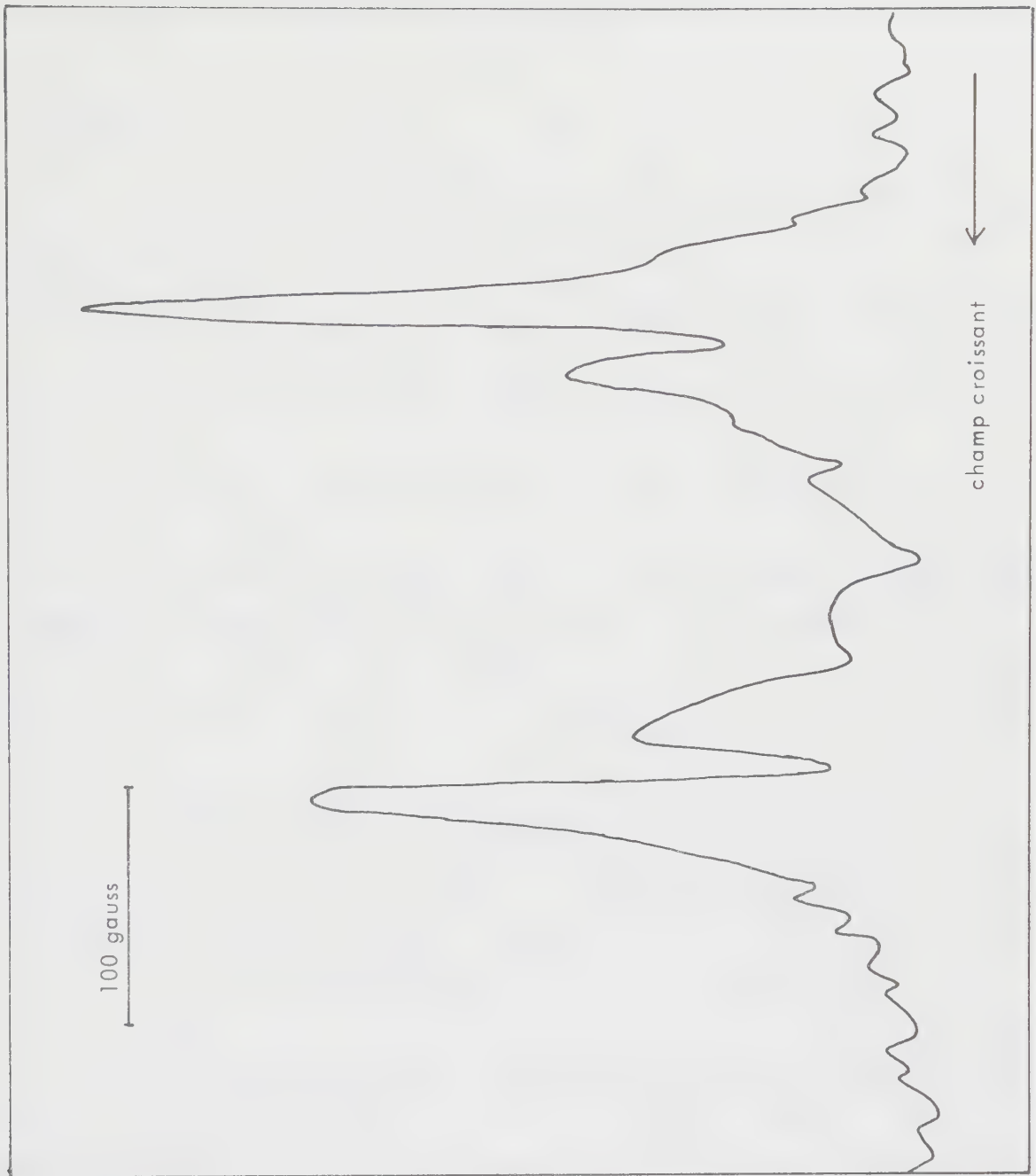


Fig. IV-9. Spectre d'absorption à 9,3 GHz de $\text{CaF}_2 : \text{Tm}^{2+}$ montrant les deux raies permises ($\Delta M_S = 1$) et les deux raies interdites ($\Delta M_S = 1$ et $\Delta M_L = 1$)

Le temps T_1 des raies ($\Delta M_S = 1$; $\Delta M_I = 0$) avait été mesuré directement jusqu'à 22 ° K (Hu-65). Le tableau IV résume les résultats.

f %	0,0067	0,02	0,05	0,2	5
4,2°K	23,8 s *	2,9 s *		18,3 ms **	27
77°K			$7,8 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$ **	

Tableau IV - Valeurs de T_1 relatif à la transition permise $\Delta M_S = 1$ $\Delta M_I = 0$
 $B_0 \parallel [100]$

* (Sa-70)

** (Hu-65)

Discussion : L'influence de la concentration apparaît dans le tableau IV.

Dans le domaine direct, valable pour $T < 7^\circ \text{K}$ (Hu-65) la dépendance est sensiblement du type (cf. équation IV-15)

$$T_1^{-1} \propto f^2 T \quad (\text{IV-25})$$

Dans le domaine RAMAN, on obtient (cf. IV-15)

$$T_1^{-1} \propto f T^n \quad (\text{IV-26})$$

$$\text{avec (Sa-70)} \quad n = 9 \quad \text{pour } 7 < T < 22^\circ \text{K}$$

$$n < 9 \quad \text{pour } T > 22^\circ \text{K}$$

Pour les très faibles concentrations, la vitesse de relaxation s'écrit (Hu-65) :

$$T_1^{-1} = 13 T - 7,7 \cdot 10^5 T^2 \quad \text{s}^{-1}$$

Cette équation s'applique bien pour $T > 0,1 \theta_D$ ($\theta_D \sim 50^\circ \text{K}$ pour Ca F_2 (Sa-70)). A 77°K , elle ne s'applique plus rigoureusement. Cette anomalie est fréquente avec les ions de transition pour $T \gg 0,1 \theta_D$ (cf. paragraphe IV - 3).

Compte tenu de la forte interaction orbite - réseau (Hu-65) les impuretés ne peuvent jouer un grand rôle et la relaxation par les paires semble efficace (An-68) (5).

(5) Les produits de base utilisés pour la préparation de l'échantillon sont des produits MERCK, de qualité SUPRA-PUR. Les impuretés représentent, globalement, moins de 500 ppm.

IV - 2. ETUDE DE QUELQUES ASPECTS DE LA LOI $T_1(T)$

A - RESULTATS

Les tableaux V et VI donnent les temps de relaxation de l'ion Ni^{2+} dans MgO à différentes concentrations et pour $45 < T < 160^\circ K$.

f	T°K	45	77	89,2	104,7	121,7	159,5
$2 \cdot 10^{-3}$	$10^8 T_1 s$	183	12,1		5,25	3,25	1,73
$5 \cdot 10^{-3}$	$10^8 T_1 s$		2,16	1,33			

Tableau V - Valeurs de T_1 relatif à la transition $\Delta M = 1$ de MgO : Ni^{2+} en fonction de T ($B_0 // [\bar{1}00]$)

f	T°K	45	77	91	96,3	102,4
$2 \cdot 10^{-3}$	$10^8 T_1 s$	97	18,1	12,5	9,42	8,42

Tableau VI - Valeurs de T_1 relatif à la transition $\Delta M = 2$ de MgO : Ni^{2+} en fonction de T ($B_0 // [\bar{1}00]$)

Les figures (IV-10), (IV-11), (IV-12), (IV-13) donnent les courbes $T_1(T)$ relatives aux raies $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$ pour la concentration $2 \cdot 10^{-3}$. Les valeurs obtenues à $4,2^\circ K$ ont été indiquées sur ces graphiques. On a également introduit les valeurs de T_1 ($\Delta M = 1$) fournies par la littérature :

- pour la concentration $3 \cdot 10^{-4}$ entre $4,2^\circ K$ et $40^\circ K$ (Jo-67)
- pour la concentration nulle à différentes températures. (Nous avons déterminé les valeurs des temps de relaxation à partir des tables et des abaques donnant les valeurs des coefficients de couplage spins-phonons et des intégrales de phonons relatifs à Ni^{2+} dans MgO (Ra-67) (Ku-68) (Ra-70) ; nous indiquerons au paragraphe C le principe de la détermination de T_1 à partir de l'hamiltonien d'interaction spins-phonons.

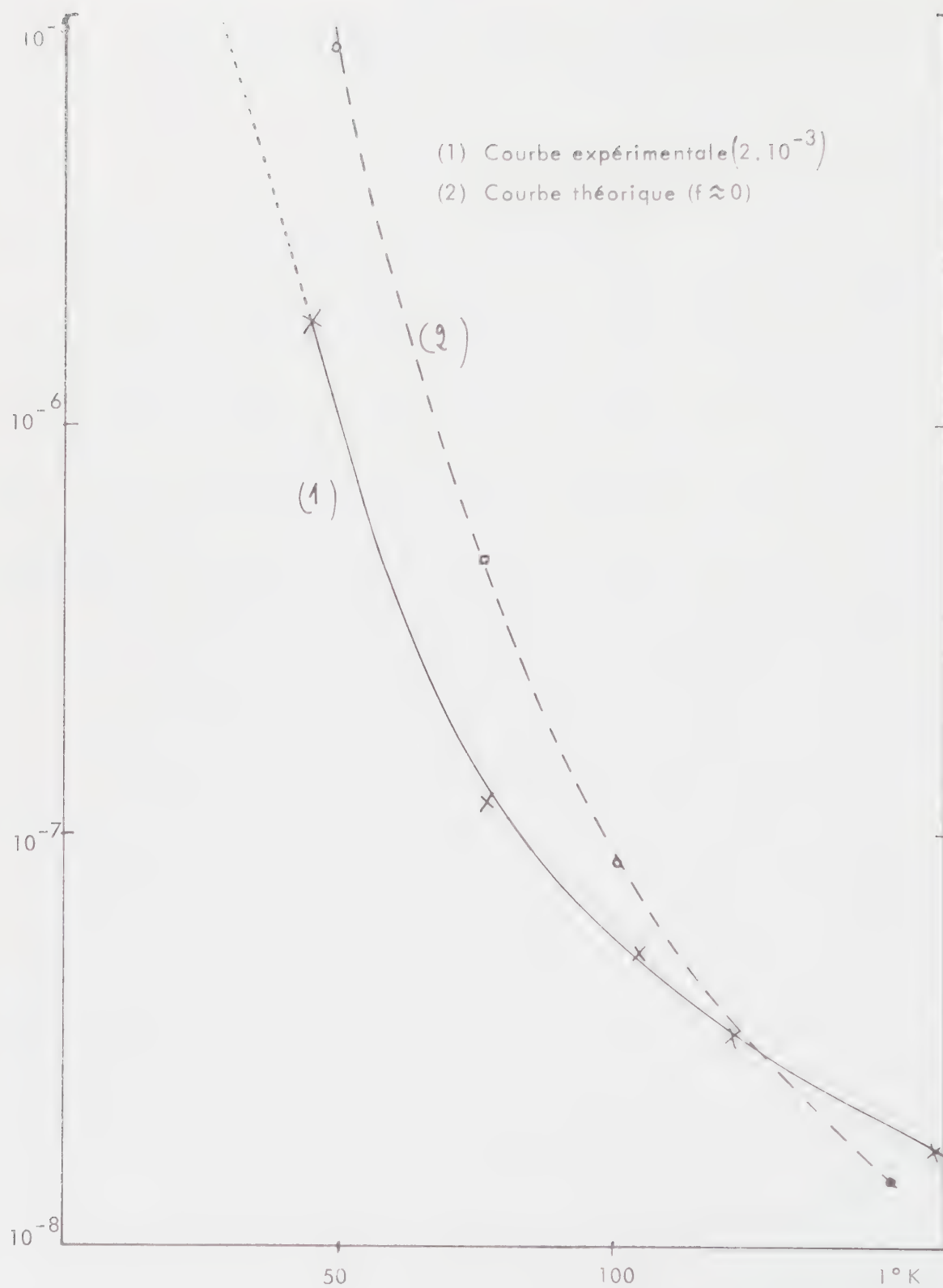
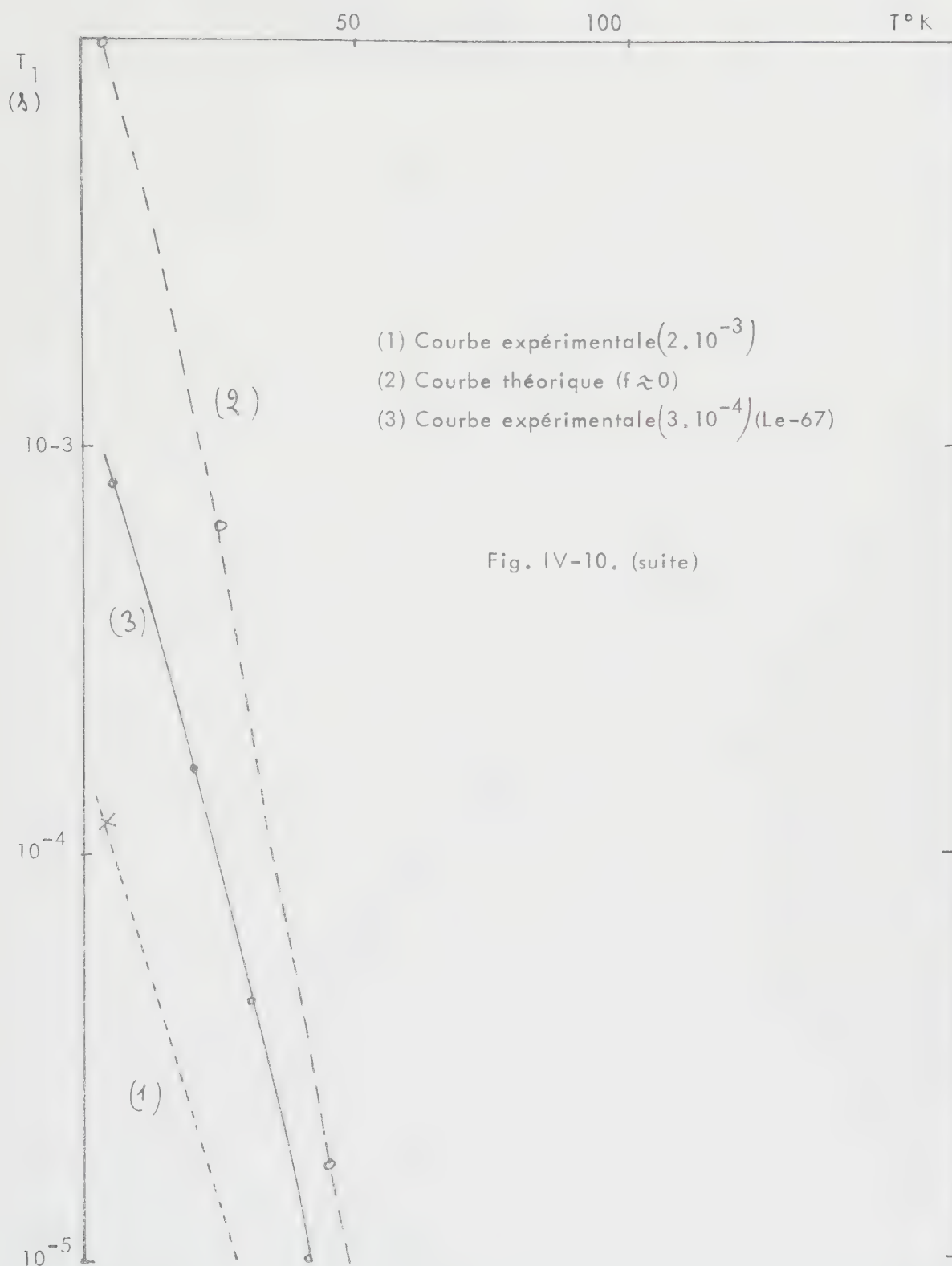


Fig. IV-10. Courbes $T_1(T)$ relatives aux transitions $\Delta M = 1$ de $\text{MgO} : \text{Ni}$ pour différentes concentrations $B_0 // [100]$



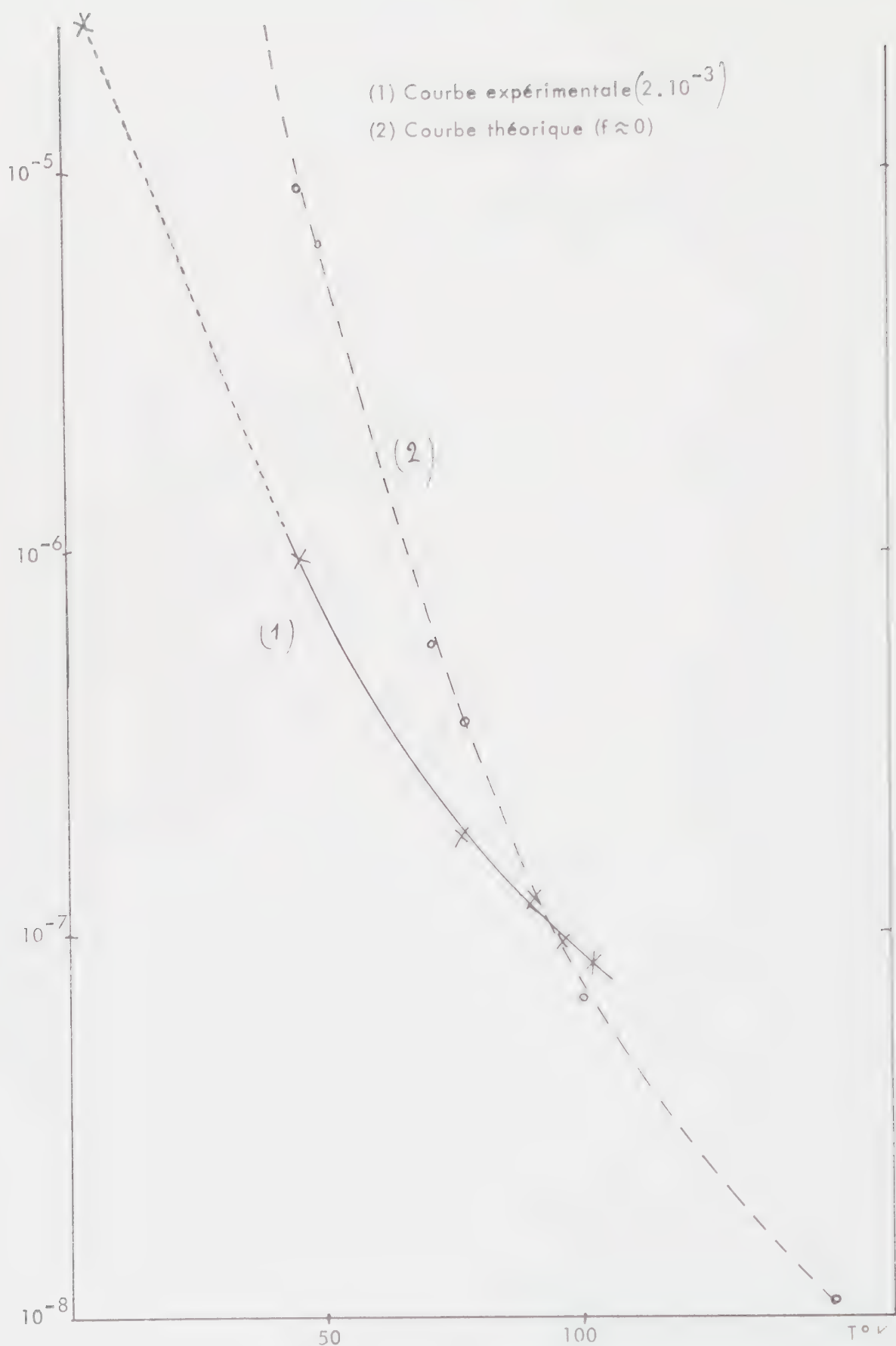
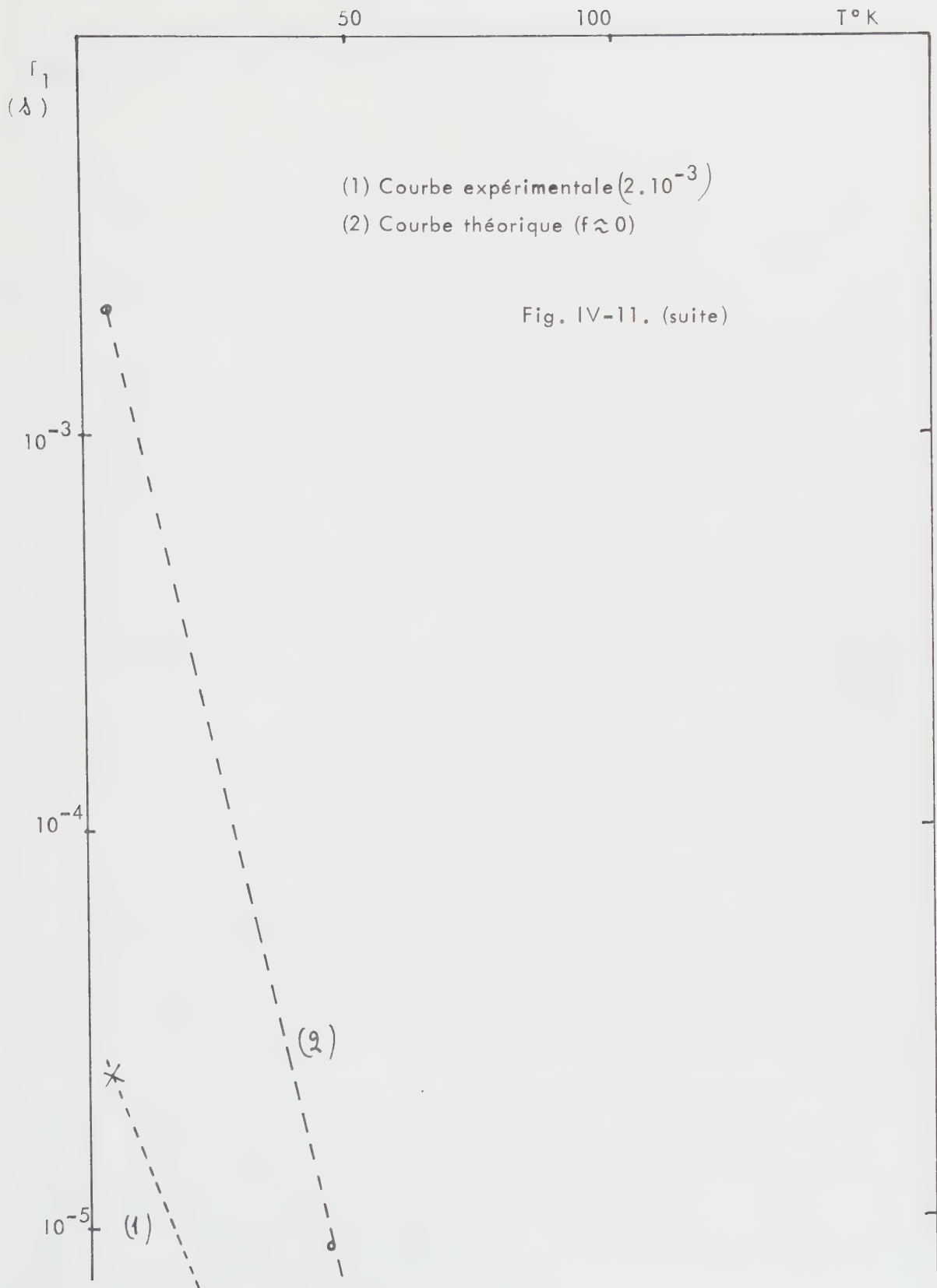


Fig. IV-11. Courbes $T_1(T)$ relatives à la transition $\Delta M = 2$ de $\text{MgO} : \text{Ni}$
 $B_0 \parallel [100]$



B - DISCUSSION

Dans la gamme 77° K - 150° K, les figures (IV-10 bis) et (IV-11 bis) donnent une dépendance du type :

$$T_1^{-1} \propto T^n \quad (2,76 < n < 3,15) \quad (\text{IV-27})$$

au lieu de la loi en T^7 attendue pour un ion non de KRAMERS et pour $T \ll \theta_D$ ($\theta_D = 948^\circ \text{K}$ pour MgO (He-71)). La loi (IV-27) s'applique aux deux transitions $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$. Montrons qu'une telle déviation à la loi théorique est justifiée dans le cas de Ni^{2+} dans MgO .

En fait, dans le cas des ions des groupes de transition, les lois en T^7 et T^9 sont bien vérifiées pour les phonons de basse fréquence, c'est-à-dire pour les basses températures, loin de la température de DEBYE ($T \ll \theta_D$) (Ab-70) (Ra-70) (Hu-65); elles résultent de l'application du Modèle de DEBYE pour les phonons et elles sont vérifiées dans la gamme des températures pour lesquelles l'approximation des grandes longueurs d'onde s'applique (Va-40). La plupart des mesures directes de T_1 par les méthodes résonantes ayant été faites pour des temps longs, c'est-à-dire dans la gamme des températures assez basses, les lois en T^7 et T^9 sont assez bien vérifiées (Wi-62) (Hu-65) (La-66) (Ra-70).

Dans la gamme des températures plus élevées ($T > 40^\circ \text{K}$), des déviations aux lois en T^7 et T^9 ont été relevées. Elles apparaissent dans des mesures de T_1 à partir de la largeur de raie (Be-66) (Ha-66).

Pour Ni^{2+} dans MgO , des expériences de diffusion de neutrons indiquent une distribution de phonons différente de celle de DEBYE, dans la gamme des fréquences élevées (Pe-67); un "modèle de couche" permet d'interpréter les résultats obtenus d'une manière plus satisfaisante que le modèle de DEBYE. La relaxation RAMAN a été étudiée théoriquement pour ce sel en utilisant les deux modèles (Ku-68) (Ra-68) (Ra-70). Ces études prévoient des déviations importantes à la loi en T^7 au-delà de 50°K . Sur les figures (IV-10 et (IV-11), nous avons indiqué les valeurs de T_1 (pour $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$), calculées en utilisant le "modèle de couche". Les valeurs de T_1 mesurées directement par notre méthode montrent que la loi $T_1^{-1}(T)$ relative aux transitions $\Delta M = 1$ a l'allure de la courbe théorique. Ainsi, notre étude expérimentale confirme-t-elle les fortes déviations à la loi en T^7 attendues pour $T > 50^\circ \text{K}$.

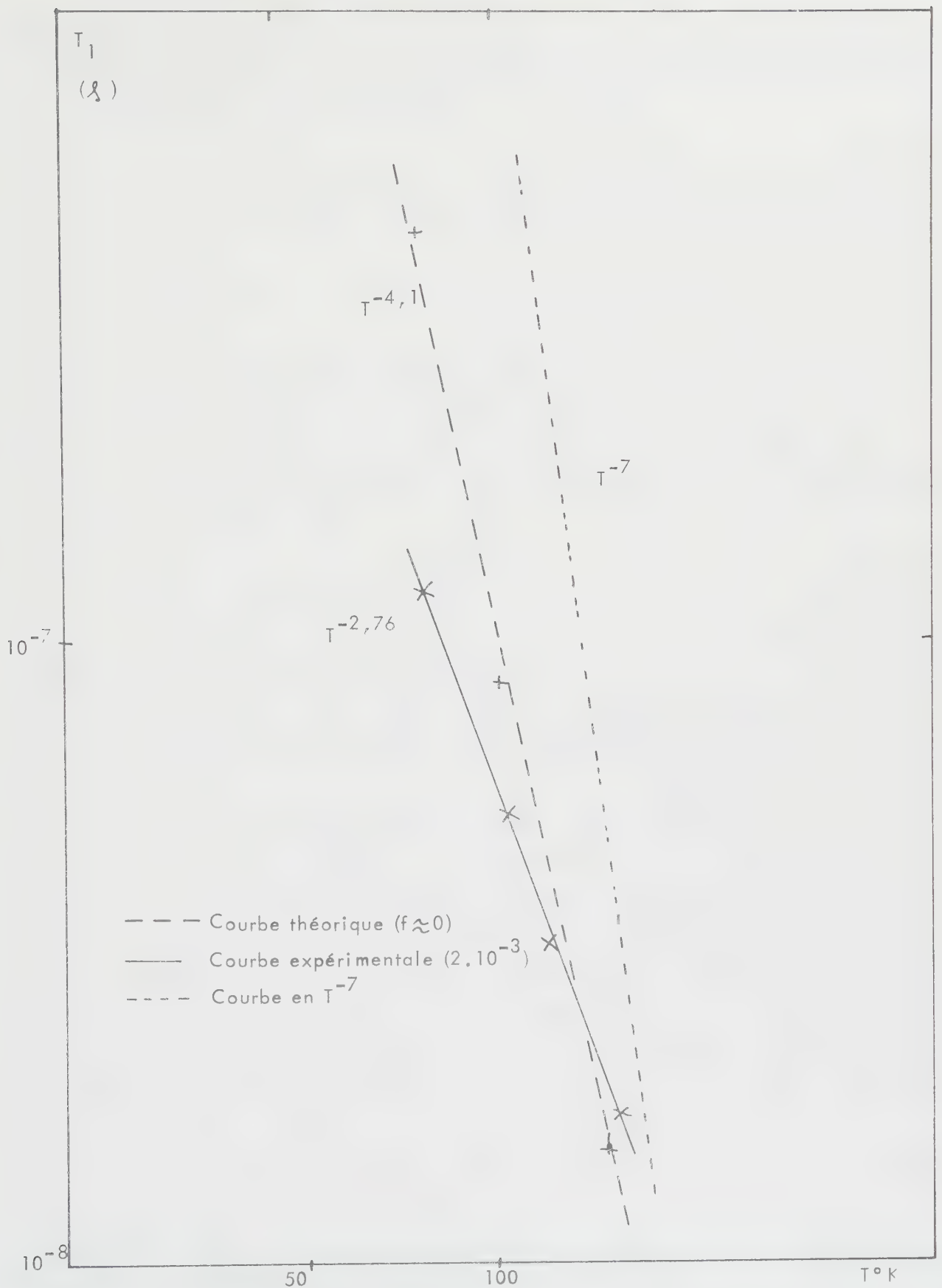


Fig. IV-10 bis. Courbes $T_1(T)$ relatives aux transitions $\Delta M = 1$ de Ni^{2+} dans MgO $B_0 // [100]$

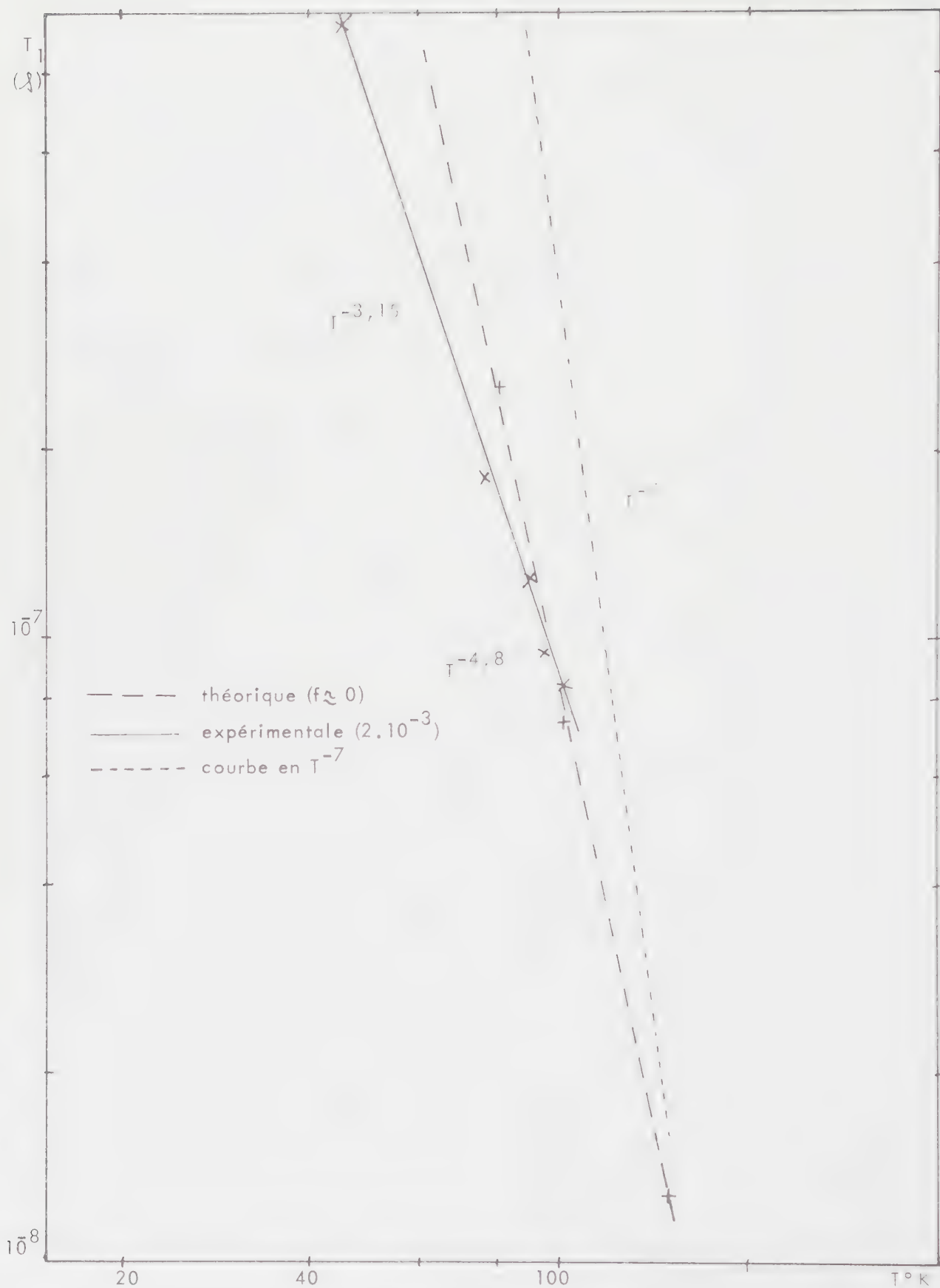


Fig. IV-11 bis. Courbes $T_1(T)$ relatives aux transitions $\Delta M = 2$ du Ni^{2+} dans MgO $B_0 \parallel [100]$

C - DETERMINATION DES TEMPS DE RELAXATION A PARTIR DE L'HAMILTONIEN D'INTERACTION SPINS-PHONONS

Considérons un échantillon paramagnétique à la résonance magnétique et supposons un bon contact thermique entre le réseau et le thermostat. Son hamiltonien s'écrit (Bl-56) :

$$\mathcal{H}_{\text{phonons}} + \mathcal{H}_{\text{spins}} + \mathcal{H}_{\text{spins-phonons}}$$

L'hamiltonien d'interaction, $\mathcal{H}_{\text{spins-phonons}}$, plus communément appelé hamiltonien de spin dynamique, $\mathcal{H}_{\text{dyn}}$ (Ra-66), ne commute pas avec l'hamiltonien du système de spins. Il induit des transitions entre les états propres du système, transitions qui assurent le transfert de l'énergie du système de spins au système de phonons. D'une manière très générale, il s'écrit (Ab-61) :

$$\mathcal{H}_{\text{dyn}} = \hbar \sum_q F^{(q)} A^{(q)} \quad (\text{IV-28})$$

où $F^{(q)}$ et $A^{(q)}$ désignent respectivement des opérateurs du réseau et des opérateurs de spins. Le calcul exact de $\mathcal{H}_{\text{dyn}}$ s'effectue :

- soit à partir des spins individuels à l'aide des fonctions aléatoires (Ab-61) (Re-65) ;
- soit à partir du spin effectif S et de l'hamiltonien de spin $\mathcal{H}$ (Lo-68).

Ce deuxième procédé est fréquemment utilisé dans la relaxation des ions de transition. L'hamiltonien de spin $\mathcal{H}$ est une somme de termes dépendant du champ statique B_0 , du spin effectif S et du spin nucléaire I . L'hamiltonien de spins dynamique, $\mathcal{H}_{\text{dyn}}$, s'obtient en considérant l'action des phonons sur chaque terme de $\mathcal{H}$ (Do-66) (Ra-66) (Tu-66) (St-67) (Le-68). Dans le cas des ions de transition, la modulation du champ cristallin est surtout responsable de l'interaction spins-phonons. L'hamiltonien d'interaction spins-phonons, appelé par ORBACH hamiltonien orbite-réseau, $\mathcal{H}_{\text{OL}}$, s'écrit (Or-61) :

$$\mathcal{H}_{\text{OL}} = \sum_{i n m} V_n^{mi} \varepsilon_{nm}^i \quad (\text{IV-29})$$

où V_n^{mi} et ε_{nm}^i désignent respectivement les coefficients de couplage spins-phonons et les composantes du tenseur déformation.

Quand on tient compte des symétries, l'hamiltonien d'interaction $\mathcal{H}_{OL}$ prend la forme réduite (Bu-70) :

$$\mathcal{H}_{OL} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} U_{\mathbf{k}}^{\lambda} e_{\mathbf{k}}^{\lambda} \quad (\text{IV-30})$$

où les $U_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ sont des opérateurs de spin et les $e_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ des opérateurs de phonons (cf. équation IV-28).

Considérons un état $|E\rangle$ du système électronique et un état $|\Omega\rangle$ du système de phonons.

La probabilité de transition par unité de temps due à l'interaction spins-phonons, entre les états $|E, \Omega\rangle$ et $|E', \Omega'\rangle$, s'écrit (Ab-72) :

$$\begin{aligned} W_{|E\rangle \rightarrow |E'\rangle} &\propto \sum_{\Omega \Omega'} \langle E, \Omega | \mathcal{H}_{OL} | E', \Omega' \rangle \langle E', \Omega' | \mathcal{H}_{OL} | E, \Omega \rangle \\ &= \sum_{\substack{\Omega \Omega' \\ \lambda \lambda' \mathbf{k} \mathbf{k}'}} \langle E | U_{\mathbf{k}}^{\lambda} | E' \rangle \langle E' | U_{\mathbf{k}'}^{\lambda'} | E \rangle \langle \Omega | e_{\mathbf{k}}^{\lambda} | \Omega' \rangle \langle \Omega' | e_{\mathbf{k}'}^{\lambda'} | \Omega \rangle \end{aligned} \quad (\text{IV-31})$$

Considérons une distribution de BOLTZMAN des N spins sur les trois niveaux d'énergie d'un système triplet (St-65) (Be-72). Deux constantes de temps T_1 et T'_1 suffisent pour décrire la relaxation dans un tel système. On montre que (Ra-66) (Le-67) :

$$T_1^{-1} = 3 W_{|0\rangle \rightarrow |+1\rangle} \approx 3 W_{|-1\rangle \rightarrow |0\rangle} \quad (\text{IV-32})$$

Ainsi, la constante T_1 caractérise-t-elle les transitions $\Delta M = 1$.

On a aussi :

$$\begin{aligned} T_1'^{-1} &= W_{|0\rangle \rightarrow |+1\rangle} + 2 W_{|-1\rangle \rightarrow |+1\rangle} \quad (\text{IV-33}) \\ \text{et} \quad \frac{d(M_+ - M_{-1})}{dt} &\approx - \frac{M_+ - M_{-1}}{T_1'} \end{aligned}$$

Ainsi, la constante T_1' caractérise-t-elle la transition $\Delta M = 2$.

Les probabilités de transition s'expriment à partir de quatre fonctions, notées S_{ig} et S_{iu} ($i = 1, 2$) (Ra-70), quadratiques par rapport aux coefficients de couplage $C_{\lambda\mu\gamma}$ et linéaires par rapport aux intégrales de phonons $I_{\mu\gamma}$. L'indice g caractérise les modes pairs et l'indice u les modes impairs.

Elles s'écrivent :

$$W_{|0\rangle \rightarrow |1\rangle} = W_1 = \frac{2}{\pi} \left[(S_{1g} + S_{1u}) + (l^4 + m^4 + n^4)(-S_{1g} - S_{1u} + S_{2g} + S_{2u}) \right] \quad (\text{IV-34})$$

et

$$W_{|1\rangle \rightarrow |1\rangle} = W_2 = \frac{1}{\pi} \left[(S_{1g} + S_{1u} + 3S_{2g} + 3S_{2u}) + (l^4 + m^4 + n^4) \times (S_{1g} + S_{1u} - S_{2g} - S_{2u}) \right] \quad (\text{IV-35})$$

où l , m et n désignent les cosinus directeurs du champ B_0 par rapport aux axes $[100]$, $[010]$ et $[001]$. Les deux temps de relaxation peuvent ainsi être calculés à partir des termes S_{1g} et S_{1u} et du facteur angulaire $f = l^4 + m^4 + n^4$. On obtient :

$$T_1^{-1} = 3W_1 = \frac{6}{\pi} \left[(S_{1g} + S_{1u}) + (l^4 + m^4 + n^4)(S_{2g} + S_{2u} - S_{1g} - S_{1u}) \right] \quad (\text{IV-36})$$

et

$$T_1'^{-1} = W_1 + 2W_2 = \frac{2}{\pi} \left[2S_{1g} + 2S_{1u} + 3S_{2g} + 3S_{2u} \right] \quad (\text{IV-37})$$

Application numérique :

Le tableau ci-dessous rassemble les données utiles dans le calcul numérique des valeurs des coefficients de couplage de $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$.

Tableau VII

$\Delta_1 =$	8600 cm ⁻¹	
$\Delta_2 =$	$\frac{9}{5} \Delta_1$	
$\lambda =$	- 245 cm ⁻¹	$Z_{\text{eff}} = - 7,72$
$\nu_\ell =$	$9,25 \cdot 10^5 \text{ cm.s}^{-1}$	
$\nu_k =$	$6,88 \cdot 10^5 \text{ cm.s}^{-1}$	
$\langle r_o^2 \rangle =$	1,13 a.u.	$\langle r_o^4 \rangle = 33003 \text{ a.u.}$

Le tableau VIII donne les valeurs calculées à deux températures.

$T^{\circ}K$	$S_{1g}(s^{-1})$	$S_{2g}(s^{-1})$	$S_{1u}(s^{-1})$	$S_{2u}(s^{-1})$	$W_1(s^{-1})$	$W_2(s^{-1})$	$T_1(s)$	$T_1'(s)$
50	$0,68.10^4$	$0,10.10^5$	$0,73.10^4$	$0,31.10^5$	$3,94.10^4$	$5,85.10^4$	$8,45.10^6$	$6,45.10^6$
77	$2,15.10^5$	$0,17.10^6$	$2,66.10^5$	$0,90.10^6$	$0,68.10^6$	$1,04.10^5$	$4,9.10^7$	$3,62.10^7$

Tableau VIII - Valeurs des Temps de relaxation T_1 et T_1' pour $B_0 // [100]$

IV - 3. ETUDE DE QUELQUES ASPECTS DE LA LOI $T_1(\theta)$ DANS UN TRIPLET IONIQUE

A - RESULTATS

Angle θ°	$T_1^{-1} \cdot 10^{-7} s^{-1} (\Delta M = 1)$	$T_1^{-1} \cdot 10^{-7} s^{-1} (\Delta M = 2)$
0	2,46	—
45 $[110]$	0,83	0,55
90	2,52	0,63
135	0,89	0,57
180	2,72	—

Tableau IX -

B_0 dans le plan $[001]$, $77^{\circ}K$

Le tableau IX rassemble les valeurs des temps de relaxation obtenues avec le monocristal de $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$ quand l'orientation varie (concentration $2 \cdot 10^{-3}$).

Les courbes de la figure (IV-12) montrent les variations angulaires des temps de relaxation.

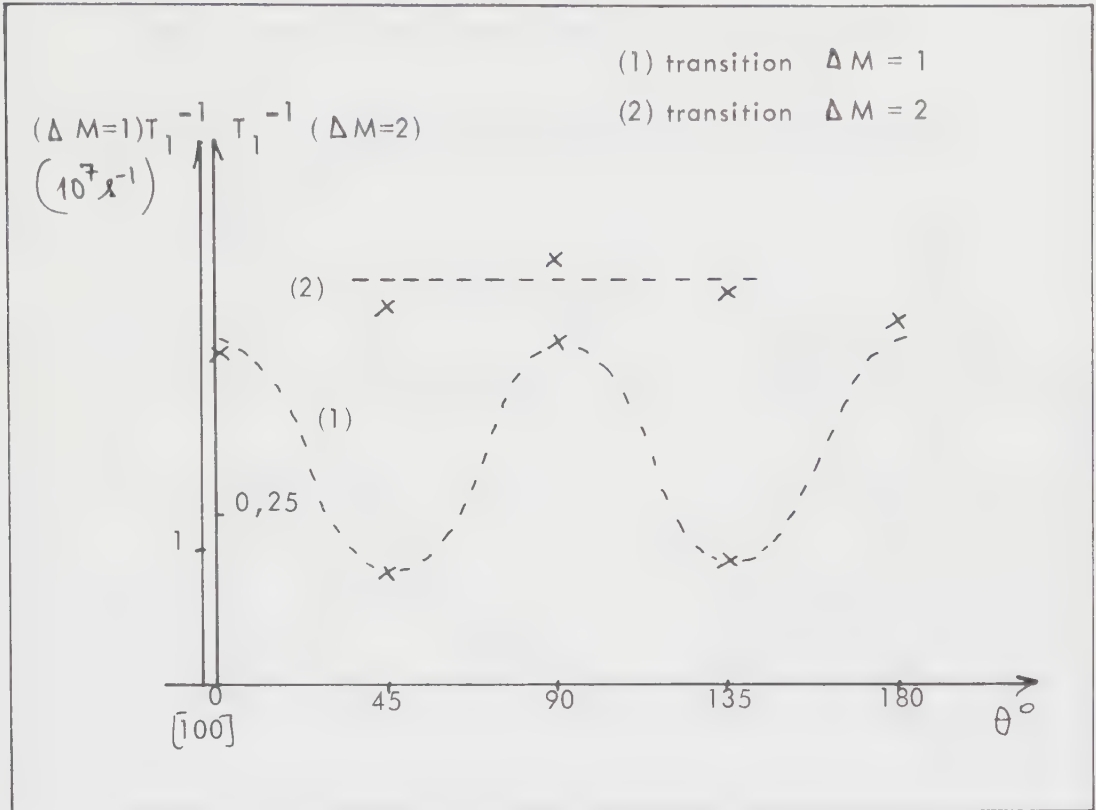


Fig. IV-12. Variation angulaire $T_1^{-1}(\theta)$ pour les transitions $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$ à 77°K dans le plan (001) de $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$ à $2 \cdot 10^{-3}$.

Ainsi, dans le domaine RAMAN, la transition $\Delta M = 1$ a-t-elle une variation angulaire du type :

$$T_1^{-1} = (T_1^{-1})_{\text{maxi}} \propto \sin^2 \theta \cos^2 \theta \quad (\text{IV-38})$$

où θ désigne l'angle entre B_0 et l'axe $[100]$. La transition $\Delta M = 2$ est sensiblement indépendante de l'orientation.

B - INTERPRETATION

Montrons que l'anisotropie de T_1 suit à peu près la loi théorique dans le domaine RAMAN.

Les équations (IV-34) et (IV-35) du paragraphe IV-2. C montrent :

1°) l'isotropie du temps de relaxation relatif à la transition $\Delta M = 2$;

2°) la variation de T_1 ($\Delta M = 1$) entre deux valeurs extrêmes : un maximum correspondant à $l^4 + m^4 + n^4 = 0,325$ ($B_0 // [111]$) et un minimum correspondant à $l^4 + m^4 + n^4 = 1$ ($B_0 // [100]$) (9).

Dans le plan (001) l'équation (IV-32) s'écrit :

$$T_1^{-1} = 3W_1 = \frac{6}{\hbar} \left[(S_{1g} + S_{1u}) + (S_{2g} + S_{2u} - S_{1g} - S_{1u}) / (1 - 2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta) \right]$$

soit

$$T_1^{-1} - (T_1^{-1})_{\max} \propto - \sin^2 \theta \cos^2 \theta \quad (\text{IV-39})$$

La courbe de la figure (IV-14) correspond à une variation angulaire de la forme (IV-41). Le rapport des valeurs extrêmes de T_1 est de l'ordre de 2,7. (Le rapport théorique entre les valeurs extrêmes de T_1 est 2,1 (Ku-68)).

IV - 4. ETUDE COMPARATIVE DE LA RELAXATION DES TRANSITIONS PERMISES ($\Delta M = 1$) ET INTERDITE ($\Delta M = 2$) de $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$

A - RESULTATS

Rappelons les propriétés établies au paragraphe (IV - 2) et (IV - 3) :

1 - la variation en fonction de la température a la même forme pour les deux transitions dans le domaine RAMAN ;

(9) Les lois de variation angulaire vers 4,2°K ont la même allure (Le-67) (Ku-68). Toutefois, l'anisotropie est plus faible et les maxima sont inversés.

2 - la relaxation de la transition $\Delta M = 2$ est isotrope et celle de la transition $\Delta M = 1$ présente une anisotropie de l'ordre de 2.

Le tableau X donne les valeurs de T_1 des deux transitions à diverses températures.

$T^\circ K$	$T_1 (\Delta M = 1)$	$T_1 (\Delta M = 2)$
4,2	125 μs	26 μs
45	1,83 μs	0,97 μs
77	$1,21 \cdot 10^{-7} s$	$1,81 \cdot 10^{-7} s$
104	$5,25 \cdot 10^{-8} s$	$8,2 \cdot 10^{-8} s$

Tableau X - Monocristal de $MgO : Ni^{2+}$ à $2 \cdot 10^{-3}$ ($B_0 // [100]$, 9,3 GHz)

B - DISCUSSION

Dans le domaine direct (4,2° K) les temps de relaxation, vérifient des équations du type :

$$T_1^{-1} \propto T$$

valables pour les faibles concentrations et caractéristiques d'un ion non de KRAMERS. Les temps de relaxation présentent une anisotropie peu importante (Le-67) (Ku-68) (1,1 pour $\Delta M = 2$ et 1,3 pour $\Delta M = 1$). Le rapport théorique entre les deux temps de relaxation est voisin de 5 (Ku-58) (Le-67). Le tableau X montre que l'expérience confirme cette valeur. Ce résultat s'obtient encore directement à partir de la courbe $S(\Omega)$ correspondant à la raie $\Delta M = 1$, comme nous l'avons vu en détail au Chapitre III (paragraphe III-4.).

Dans le domaine RAMAN, et pour $T < 45^\circ K$ la théorie donne :

$$T_1^{-1} \propto T^7$$

pour les deux temps de relaxation. Leur rapport, calculé pour l'orientation $[100]$, est égal à 1,3 (Ra-70). Le tableau X donne 1,8 pour la même orientation, à 45° K et pour la concentration $2 \cdot 10^{-3}$.

Dans le domaine RAMAN, pour $T > 45^\circ \text{K}$, une déviation à la loi en T^7 est prévue théoriquement à la fois pour les deux transitions (cf. fig. 11 et 13). Expérimentalement, les transitions $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$ vérifient une loi du type :

$$T_1^{-1} \propto T^3 \quad (\text{IV-27})$$

Le tableau X montre aussi que, dans cette gamme de température, le rapport des temps de relaxation change de sens. Cette anomalie est à rapprocher des écarts observés du point de vue anisotropie et variation avec la température.

En résumé, dans le cas de $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$, pour les très faibles concentrations, le calcul des temps T_1 donne pour $T \gtrsim 0,1 \theta_D$, des anomalies à la loi en T^7 (T^4 ou T^5), une isotropie pour la transition $\Delta M = 2$ et une anisotropie d'un facteur 2 pour la transition $\Delta M = 1$. Les mesures effectuées sur un monocristal de concentration $2 \cdot 10^{-3}$ donnent un écart plus accentué à la loi en T^7 (loi en T^3), des variations angulaires de même allure avec un facteur de 2,7 pour la transition $\Delta M = 1$. La transition $\Delta M = 2$ s'écarte davantage des prévisions que les transitions $\Delta M = 1$. Enfin, le rapport des temps de relaxation s'inverse dans cette gamme de température.

Ces effets pourraient être dus à la coexistence d'une relaxation normale et d'une relaxation croisée avec les paires. La distorsion du cristal, qui affecte la distribution des phonons et leurs vitesses, pourrait également jouer un rôle.

REFERENCES

- (Ab-61) A. ABRAGAM, "Principes du Magnétisme Nucléaire", P.U.F., (1961), p. 404
- (Ab-70) A. ABRAGAM, B. BLEANEY, "Electron Paramagnetic Resonance of transition ions" Clarendon Press, Oxford, (1970), p. 546
- (Ab-72) A. ABRAGAM, J.F. JACQUINOT, M. CHAPPELIER, M. GOLDMAN, J. Physics C, 5, 2629, (1972)
- (An-53) P.W. ANDERSON, P.R. WEISS, Rev. Mod. Phys., 25, 269, (1953)
- (At-64) V.A. ATSARKIN, V.I. POPOV, J.E.T.P., 6, 578, (1964)
- (Ba-52) D.M.S. BAGGULEY, J.H.E. GRIFFITHS, Proc. Phys. Soc., A65, 594, (1952)
- (Ba-60) J.M. BAKER, W. HAYES, M.C.M. O'BRIEN, Proc. Roy. Soc., A, 254, 273, (1960)
- (Ba-71) J.M. BAKER, J. Phys. C., 4, 1258, (1971)
- (Ba-72) C.A. BATES, M.J. OGLESBY, K.J. STANDLEY, J. Phys. C., 5, 2961, (1972)
- (Be-66) J.S. BENNETT, R.L. HARTMAN, J.G. CASTLE, J. Bull. Am. Phys. Soc., 11, 483, (1966)
- (Be-72) E.R. BERNSTEIN, D.R. FRANCESCHETTI, Phys. Rev., 6, 1654, (1972)
- (Bl-49) B. BLEANEY, R.P. PENROSE, B.I. PLUMPTON, Proc. Roy. Soc., (London), A198, 406, (1949)
- (Bl-56) F. BLOCH, Phys. Rev., 102, 104, (1956)
- (Bl-54) N. BLOEMBERGEN, S. WANG, Phys. Rev., 93, 72, (1954)
- (Bl-59) N. BLOEMBERGEN, S. SHAPIRO, P.S. PERSHAN, J.O. ARTMAN, Phys. Rev., 114, 445, (1959)
- (Bl-62) N. BLOEMBERGEN, P.S. PERSHAN, "Advances in Quantum Electronics", J.R. SINGER, Columbia Univ. Press. New York, (1962), p. 373
- (Bo-70) M. BORG, D.K. RAY, Phys. Rev., 1, 4144, (1970)
- (Bu-70) R. BUISSON, M. BORG, Phys. Rev. B, 1, 3577, (1970)
- (Bu-73) L.L. BUIHVILI, K.H. KHALVASHI, Phys. Sta. Sol., 55, K13, (1973)

- (Do-66) W.L. DOBROV, *Phys. Rev.*, 146, 268, (1966)
- (El-52) R.J. ELLIOTT, K.W.H. STEVENS, *Proc. Roy. Soc. A* 215, 437, (1952)
- (Fe-63) S.Y. FENG, N. BLOEMBERGEN, *Phys. Rev.*, 130, 531, (1963)
- (Gi-62) J.C. GILL, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 79, 557, (1962)
- (Gi-62) J.G. GILL, R.J. ELLIOTT, "Advances in Quantum Electronics", J.R. SINGER, Columbia University Press, New-York, (1962) p. 399
- (Gi-65) J.A. GIORDMAINE, F.R. NASH, *Phys. Rev.*, 138, A 1510, (1965)
- (Gi-65) J.C. GILL, *Proc. Phys. Soc.*, 85, 119, (1965)
- (Go-68) J.C. GOURDON, P. LOPEZ, J. PESCIA, *Peint. Pig. Ver.*, 44, 257, (1968)
- (Gr-61) R.B. GRIFFITHS, *Phys. Rev.*, 124, 1023, (1961)
- (Ha-66) E.A. HARRIS, K.S. YNGVESSON, *Phys. Lett.*, 21, 252, (1966)
- (Ha-66) R.L. HARTMANN, A.S. DANIEL, J.S. BENNETT, J.G. CASTLE, *J. Bull. Am. Phys. Soc.*, 11, 313, (1966)
- (He-71) R. HERNANDEZ, M.B. WALKER, *Phys. Rev.*, 4, 3821, (1971)
- (Hu-65) C.Y. HUANG, *Phys. Rev.*, 139, A 241, (1965)
- (In-67) D.J.E. INGRAM, "Spectroscopy at radio and microwave frequencies", Butterworths, London, (1967)
- (Jo-67) J.B. JONES, M.F. LEWIS, *Solid. Sta. Com.*, 5, 595, (1967)
- (Ka-63) N.E. KASK, L.S. KORNIENKO, A.I. SMIRNOV, *Sov. Phys. Sol. Sta.*, 5, 1212, (1963)
- (Ka-72) H. KALBFLEISCH, H. KUMBERG, G. MULLER-VOGT, M. STENGEL, *Phys. Sta. Solidi*, 52, 499, (1972)
- (Ko-60) B.I. KOCHELAIEV, *Doklady Akad. SS SR*, 131, 1053, (1960)
- (Ku-68) S. KUMAR, T. RAY, D.K. RAY, *Phys. Rev.*, 176, 489, (1968)
- (La-66) G.H. LARSON, C.D. JEFFRIES, *Phys. Rev.*, 141, 401, (1966)
- (Le-61) O.S. LEIFSON, C.D. JEFFRIES, *Phys. Rev.*, 122, 1781, (1961)
- (Le-67) M.F. LEWIS, A.M. STONEHAM, *Phys. Rev.*, 164, 271, (1967)

- (Le-68) A. LEVELUT, Thèse, Paris, (1968)
- (Lo-68) P. LOPEZ, J.C. GOURDON, J. PESCIA, *Peint. Pig. Ver.*, 44, 496, (1968)
- (Ma-60) A.A. MANENKOV, A.M. PROKHOROV, *Sov. Phys., J.E.T.P.*, 11, 527, (1960)
- (Na-65) F.R. NASH, *Phys. Rev.*, 138, A 1500, (1965)
- (Or-61) R. ORBACH, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 264, 458, (1961)
- (Or-66) J.W. ORTON, A.S. FRUIN, J.C. WALLING, *Proc. Phys. Soc.*, 87, 703, (1966)
- (Pa-60) J.H. PACE, D.F. SAMPSON, J.S. THORP, *Proc. Phys. Soc.*, 76, 697, (1960)
- (Pe-67) G. PECKHAM, *Proc. Phys. Soc., (London)*, 90, 657, (1967)
- (Pe-62) S.A. PESKOVATSKII, A.N. CHERNETS, *Sov. Phys. Sol. ST.*, 4, 484, (1962)
- (Pe-72) S.A. PESKOVATSKII, V.M. SHULGA, *Phys. Sta. Solidi*, 49, (1972)
- (Po-71) C.P. POOLE, H.A. FARACH, "Relaxation in Magnetic Resonance" Academic Press, New-York, (1971), p. 239
- (Pr-64) A.M. PROKHOROV, V.B. FEDOROV, *Sov. Phys. J.E.T.P.*, 19, 1305, (1964)
- (Ra-63) A. RANNESTAD, P.E. WAGNER, *Phys. Rev.*, 131, 1953, (1963)
- (Ra-66) D.K. RAY, T. RAY, P. RUDRA, *Proc. Phys. Soc.* 87, 485, (1966)
- (Ra-67) T. RAY, D.K. RAY, *Phys. Rev.*, 164, 420, (1967)
- (Ra-68) D.K. RAY, T. RAY, S.K. GUPTA, *J. Appl. Phys.*, 39, 832, (1968)
- (Ra-70) D.K. RAY, T. RAY, M.J.L. SANGSTER, S.K. GUPTA, *Phys. Rev.*, 2, 8, (1970)
- (Re-65) A.G. REDFIELD, *Advances in Magnetic Resonance*, 1, 1, (1965)
- (Ri-65) P.M. RICHARDS, *Phys. Rev.*, 137, A 1327, (1965)
- (Sa-70) E.S. SABISKY, C.H. ANDERSON, *Phys. Rev.*, 1, 5, (1970)
- (Sc-66) M.B. SCHULZ, C.D. JEFFRIES, *Phys. Rev.*, 149, 270, (1966)
- (Sm-69) S.R.P. SMITH, F. DRAVNIKS, J.E. WERTZ *Phys. Rev.* 178, 471, (1969)
- (St-52) K.W.H. STEVENS, *Proc. Roy. Soc.*, 65A, 209, (1952)

- (St-65) A.M. STONEHAM, Proc. Phys. Soc., 85, 107, (1965)
- (St-67) K.W.H. STEVENS, Reports on Prog. in Physics, XXX, part I, (1967) p. 189
- (St-69) K.J. STANDLEY, R.A. VAUGHAN, "Electron Spin Relaxation Phenomena in Solids", Hilger, L.T.D., London, (1969)
- (Te-67) R.G. TENGLAD, K.S. YNGVESSON, Phys. Lett., 25, 437, (1967)
- (Wi-62) J.M. WILLIAMS, Thesis, Univ. Bristol, (1962)

- CHAPITRE V -

QUELQUES ASPECTS DE LA RELAXATION SPINS-PHONONS
DANS LES MOLECULES PHOSPHORESCENTES

V - 1. ETUDE EXPERIMENTALE

A - Choix des échantillons

B - Résultats obtenus

V - 2. ESSAIS D'INTERPRETATION

A - Rappel des principaux mécanismes de relaxation proposés dans les molécules phosphorescentes à l'état triplet

B - Discussion de l'influence de la concentration dans les verres organiques étudiés

C - Discussion de l'influence de la deutériation

V - 3. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES RELAXATIONS DE TRIPLETS IONIQUES ET DE TRIPLETS ORGANIQUES

(Table de Résultats ANNEXE III)

A - Hamiltoniens et probabilités de transition

B - Influence de la concentration

C - Influence de l'orientation

D - Influence de la température et du champ magnétique

E - Conclusion

V - 1. ETUDE EXPERIMENTALE

A - CHOIX DES ECHANTILLONS

Nous avons étudié la relaxation dans des matrices vitreuses pour la raison essentielle suivante :

Le signal de RPE fourni par un triplet organique est beaucoup moins intense que celui d'un sel de transition. De plus, mis à part les spectromètres à échos de spin, les appareils qui mesurent les temps de relaxation disposent d'une sensibilité proportionnellement beaucoup plus faible que celle des spectromètres donnant simplement un spectre. De plus, comme nous l'avons vu au chapitre III la sensibilité de l'appareil à modulation diminue fortement en présence de temps T_1 très courts ($\sim 10^{-6}$ s).

Pour toutes ces raisons nous avons rencontré de délicats problèmes de sensibilité et ce d'autant plus que nous travaillions à 77° K alors que d'autres auteurs opéraient à 4,2° K. Il convient de remarquer que même, à 4,2° K, ces difficultés sont signalées par WOLFE (Wo-71).

La solution la plus aisée de ces problèmes était fournie par les matrices vitreuses et les transitions $\Delta M = 2$.

Les échantillons ont été préparés à partir de solutions dans l'éthanol, dégazées et scellées sous argon dans des tubes de quartz "suprasil". Les molécules étudiées dans l'état phosphorescent sont celles du naphthalène hydrogéné et deutérié ($C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$) et du phénanthrène ($C_{14}H_{10}$ et $C_{14}D_{10}$).

Dans nos conditions expérimentales (excitation lumineuse intense, longue durée de vie de l'état métastable) la concentration en centres paramagnétiques est voisine de la concentration nominale ($5 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-2}$ mole / dm³). Le solvant utilisé présente l'avantage de donner des verres de bonne transparence (Lo-73)

La formation de radical est rendue négligeable par le mode de préparation et la pureté des produits de base (In-58) :

- éthanol pur, MERCK, pour spectroscopie UV
- naphthalène et phénanthrène protonnés, PROLABO, bisublimés
- naphthalène et phénanthrène deutériés en provenance du département des radioéléments CEN Saclay.

B - RESULTATS OBTENUS

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des spectres de RPE des molécules phosphorescentes dans les verres (Wa-59) (Ko-63) (Gl-69) (Gr-70). Par contre, en ce qui concerne la relaxation, seul était connu jusqu'ici le temps de relaxation relatif à la transition $\Delta M = 1$ de quatre molécules deutériées à 77° K pour une concentration (10^{-3} mole / dm³) (Ch-71). Comme pour les ions de transition, la relaxation de la transition $\Delta M = 2$, n'avait pas été étudiée.

Les tableaux I et II rassemblent les résultats obtenus sur les quatre échantillons étudiés.

Nous avons fait figurer dans ces tableaux les valeurs des paramètres D et E de structure fine (Gl-69) (Gu-72) (Lo-73).

Les figures (V-1) (V-1 bis) (V-2) (V-2 bis) donnent les courbes $T_1(c)$ pour les transitions $\Delta M = 2$ et $\Delta M = 1$ (singularité interne) à la température de l'azote liquide pour les deux molécules deutériées.

Molécule étudiée	T° K	D_l (cm^{-1})	E_l (cm^{-1})	Concentration (mole/litre)	T_1 ($\Delta M = 2$) (10^{-8} seconde)	T_1 ($\Delta M = 1$) (10^{-8} seconde)
$\text{C}_{10} \text{D}_8$	77	0,099	- 0,0137	$4,7 \cdot 10^{-2}$	5,9	4,45
				10^{-2}	9,15	9,4
				$4,7 \cdot 10^{-3}$	10,8	10,5
				10^{-3}	13,4	11,5
				$5 \cdot 10^{-4}$	15,1	-
$\text{C}_{10} \text{H}_8$	"	"	"	$4,7 \cdot 10^{-2}$	4,2	-

Tableau I - Valeurs des T_1 relatifs aux transitions $\Delta M = 2$ et $\Delta M = 1$ (singularité interne) du naphthalène dans l'éthanol (espèce protonnée et espèce deutériée)

Molécule étudiée	T°K	D_{-1} (cm^{-1})	E_{-1} (cm^{-1})	Concentration (mole/litre)	T_1 ($\Delta M = 2$) (10^{-8} seconde)	T_1 ($\Delta M = 1$) (10^{-8} seconde)
$C_{14} D_{10}$	77	0,100	- 0,046	5.10^{-2}	8,4	—
				2.10^{-2}	11,7	10,6
				10^{-2}	12,3	11,2
				5.10^{-3}	13,5	11,7
				$2,5.10^{-3}$	14,7	12,8
				10^{-3}	20	16
				5.10^{-4}	23,4	—
$C_{14} H_{10}$	"	"	"	2.10^{-2}	6,15	—

Tableau II - Valeurs de T_1 relatifs aux transitions $\Delta M = 2$ et $\Delta M = 1$ (singularité interne) du phénanthrène dans l'éthanol (espèce protonnée et espèce deutériée)

Fig. V-1. Variation T_1 (c) du naphthalène deutérié à 77°K ($\Delta M = 2$)

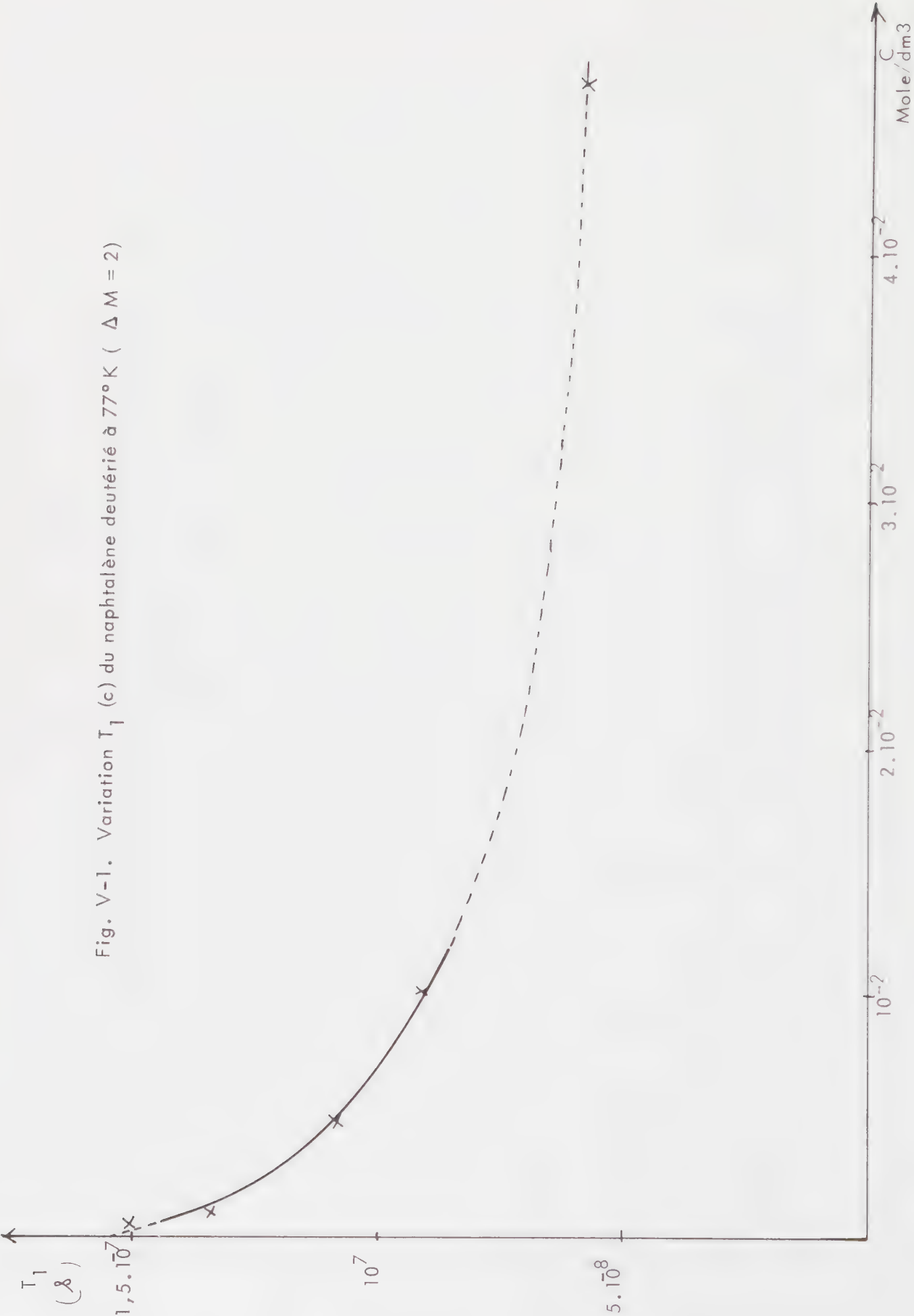


Fig. V-1 bis. Variation T_1 (c) du naphthalène deutérié à 77°K
 ($\Delta M = 1$; Singularité interne en champ faible)

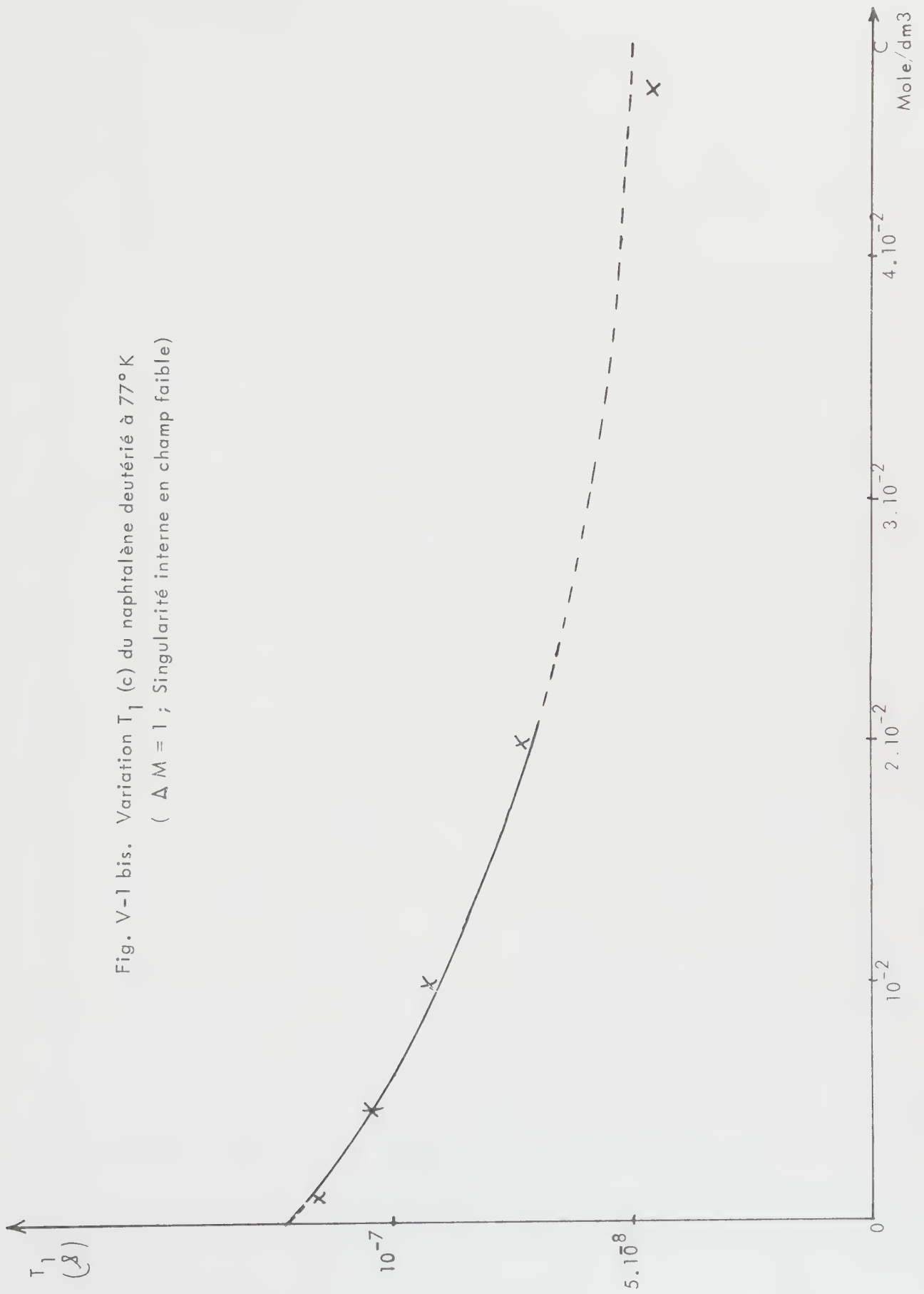
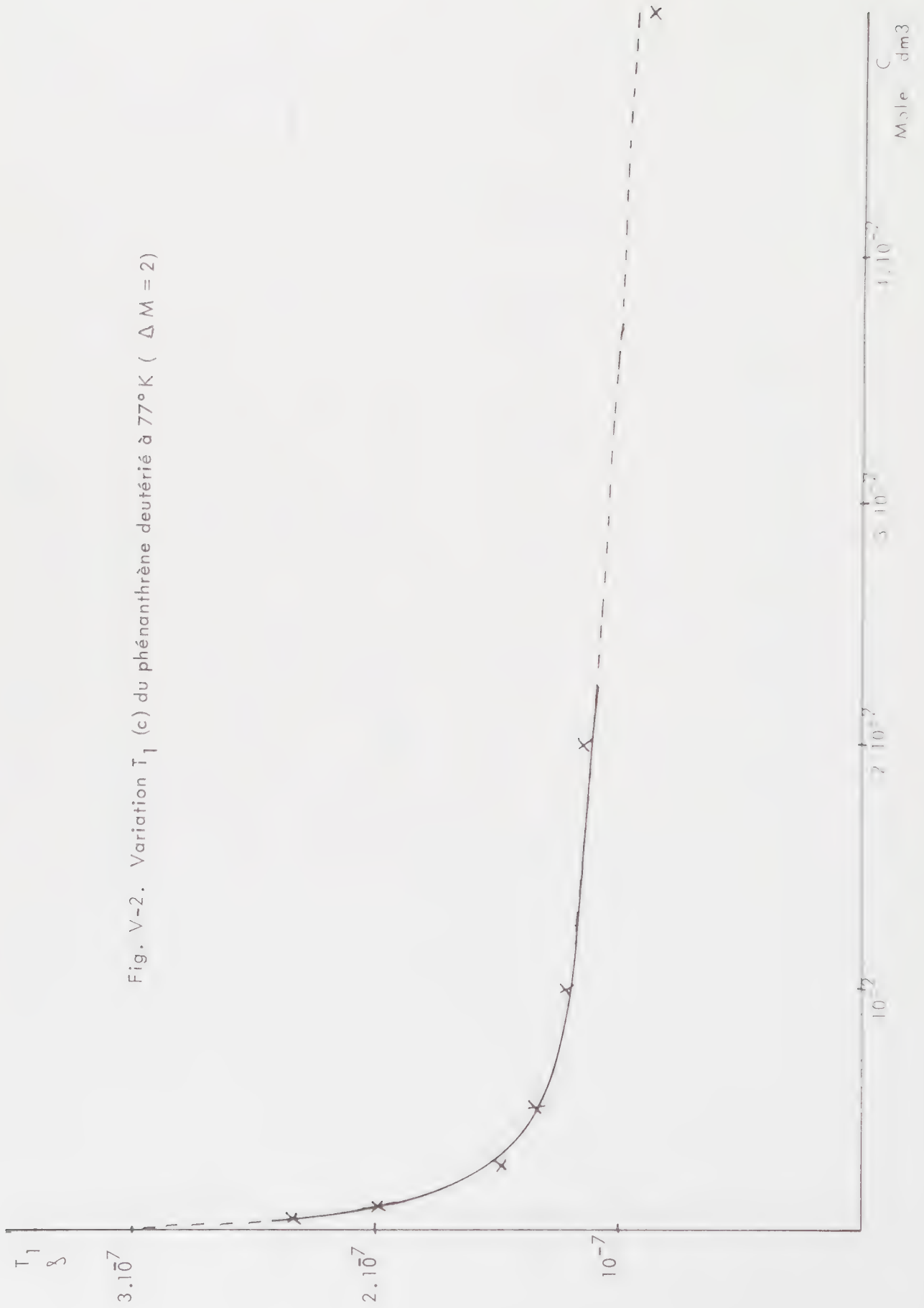


Fig. V-2. Variation T_1 (c) du phénanthrène deutérié à 77°K ($\Delta M = 2$)



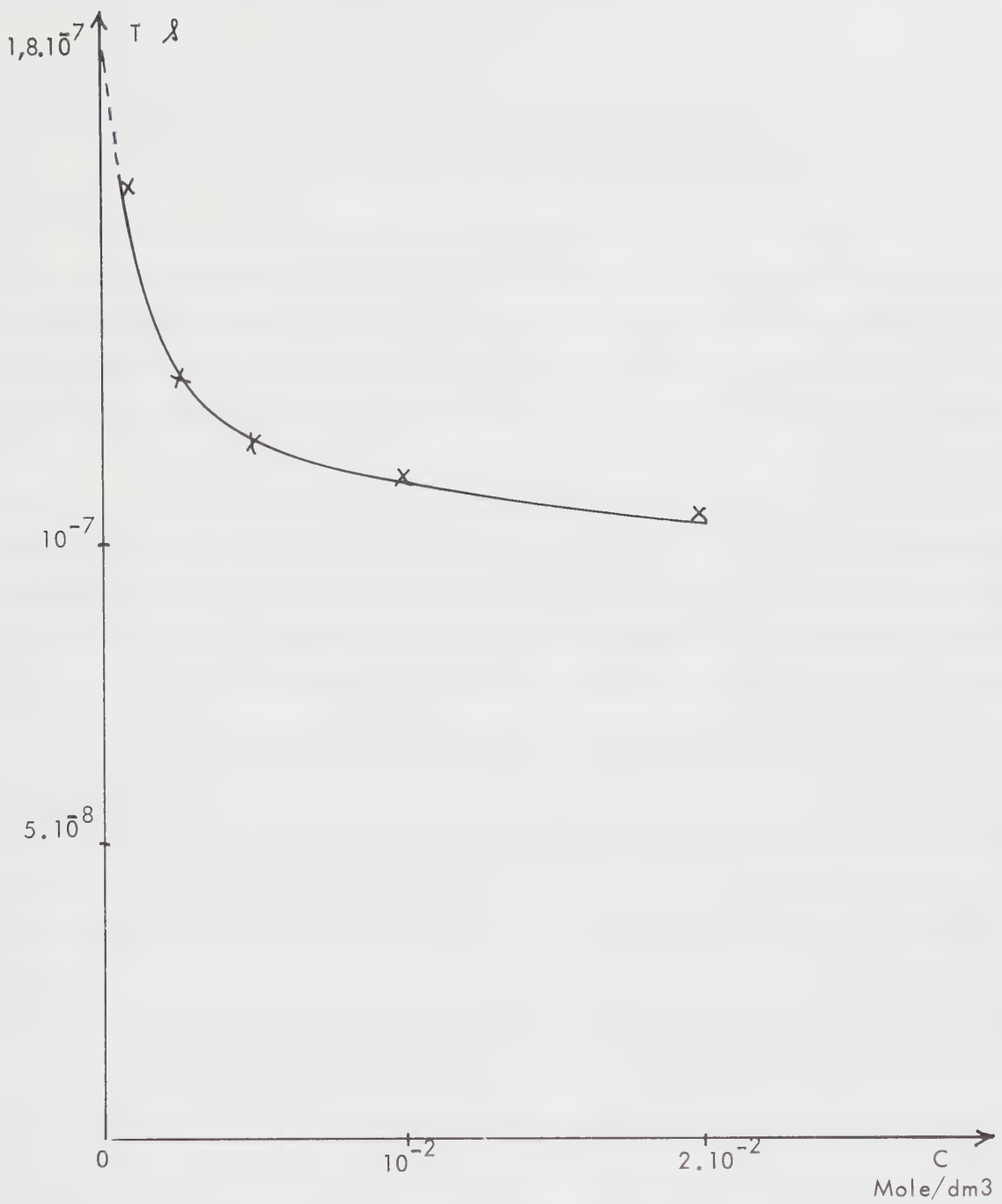


Fig. V-2 bis. Variation T_1 (c) du phénanthrène deutérié à 77°K
($\Delta M = 1$ Singularité interne en champ faible)

V - 2. ESSAIS D'INTERPRETATION

A - RAPPEL DES PRINCIPAUX MECANISMES DE RELAXATION PROPOSES DANS LES MOLECULES PHOSPHORESCENTES A L'ETAT TRIPLET

Les molécules organiques sont liées par des forces du type VAN DER WAALS plutôt que par des forces ioniques (Wo-71). Les interactions correspondantes étant inférieures aux interactions électrostatiques, le champ cristallin est beaucoup plus petit que dans les cristaux ioniques. Ce résultat est confirmé par la faible variation des paramètres de l'hamiltonien de spin avec le solvant. On peut distinguer deux catégories de mécanismes :

a) Les mécanismes intramoléculaires, c'est-à-dire caractéristiques de chaque molécule phosphorescente. La modulation des distances intermoléculaires par les phonons peut avoir plusieurs effets : déformation des "nuages" électroniques et des "squelettes" carbonnés des molécules, libration des molécules sans déformation. Il en résulte une modulation des tenseurs de l'hamiltonien électronique statique (Mi-72)

$$\mathcal{H}_S = S \bar{D} S + \sum_k S \bar{A}_k I_k \quad (V-1)$$

L'hamiltonien phénoménologique $S \bar{D} S$ correspond surtout à l'hamiltonien microscopique :

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = \sum_{ij} \frac{g_i^2 \beta^2}{r_{ij}^3} \left\{ S_i S_j - \frac{3[(S_i r_{ij})(S_j r_{ij})]}{r_{ij}^2} \right\} \quad (V-2)$$

Ainsi le tenseur de structure fine $\bar{D}$ est-il dû à l'interaction dipolaire entre les électrons non appariés des molécules (Pl-49) (Go-59) (Wa-59) (Hu-61) (1).

Trois processus de relaxation ont été envisagés :

1 - La modulation du tenseur de structure fine par les phonons, proposé pour la première fois par FISHER (Fi-68) (Fi-69) pour expliquer la relaxation du pyrène dans

(1) Dans certains triplets organiques (formaldéhyde, duraldéhyde) le couplage spin-orbite est en partie responsable de la structure fine (Ba-72). Un temps de phosphorescence court et une anisotropie du facteur g permettent de sélectionner les molécules présentant une forte interaction spin-orbite (Vi-63) (Wo-71).

un cristal de biphényl à la température ambiante. Une preuve de la prédominance de ce processus est fournie par la comparaison des relaxations de cristaux présentant des interactions dipolaires intramoléculaires identiques (caractéristique de l'état triplet $\pi-\pi^*$) (Wo-71) et des interactions spin-orbite et hyperfine différentes. Les temps mesurés sont sensiblement égaux ce qui tend à prouver que la modulation du champ cristallin et de l'interaction hyperfine ont des effets négligeables devant la modulation de l'interaction magnétique.

2 - La libration des molécules (Os-72) (Ko-73). Le mouvement des molécules, quand le champ statique n'est parallèle à aucun des axes principaux de la molécule, peut être aussi efficace que la modulation du tenseur de structure fine (Sc-72). Ce mécanisme expliquerait que les extrêma de relaxation ne coïncident pas avec ceux des champs de résonance pour la quinoxaline dans le durène à 2,6° K (Ko-73).

3 - La modulation du tenseur de structure hyperfine par les phonons (Pa-69) (Gr-70) (Wo-71) : la modulation par les phonons de l'interaction entre les électrons non appariés de la molécule et les noyaux voisins peut provoquer des transitions entre les niveaux électroniques. Aucune preuve expérimentale sérieuse de l'efficacité de ce mécanisme ne semble à ce jour avoir été apportée.

b) Les mécanismes intermoléculaires, où plusieurs molécules entrent en jeu.

On peut distinguer :

1 - Le processus de WALLER proprement dit ou modulation de l'interaction dipolaire entre molécules par les phonons (Wa-32) (Ab-70) (Wo-71). Ce mécanisme, inopérant pour les ions de transition, peut être considéré pour les molécules organiques (Br-73).

2 - La relaxation croisée : ce processus peut apparaître, comme dans les sels de transition, quand la concentration augmente. L'influence de la relaxation croisée avec des paires de molécules a été envisagée (Sc-72). Des variations du temps de relaxation avec la concentration ont été constatées pour divers échantillons (Sc-69) (Wo-71).

3 - Les processus de transfert d'énergie (St63) (Wo-71). Le transfert de l'excitation électronique peut faire intervenir différents mécanismes tels que l'interaction directe de molécule à molécule, le passage par des pièges (dus à des impuretés) ou par la bande d'excitons triplets. Ce mécanisme a été invoqué pour expliquer que les deux types de molécules de naphthalène incluses dans un cristal de quinoxaline présentent la même relaxation (Ko-73) (2).

B - DISCUSSION DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DANS LES VERRES ORGANIQUES ETUDIES

a) Considérons les figures (V-1) et (V-2) relatives aux transitions $\Delta M = 2$. Les temps de relaxation des molécules isolées (concentration nulle) sont évalués par extrapolation. Nous obtenons des valeurs moyennes égales à :

$$\begin{array}{ll} \text{Naphtalène} & : T_{10} \approx 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ seconde} \\ \text{Phénanthrène} & : T_{10} \approx 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ seconde} \end{array}$$

soit

$$(T_{10})_{Nd8} / (T_{10})_{Pd10} \approx 0,7$$

Montrons que ce rapport peut être relié aux paramètres D et E des tenseurs de structure fine.

Pour la transition $\Delta M = 2$, le temps de relaxation s'écrit :

$$T_1^{-1} \propto W_1 + 2W_2 \propto |\langle m | \mathcal{H}' | m \pm 1 \rangle|^2 + 2 |\langle m | \mathcal{H}' | m \pm 2 \rangle|^2 \quad (V-3)$$

Supposons que la relaxation s'effectue par la modulation du tenseur de structure fine $\bar{D}$. L'hamiltonien d'interaction spins-phonons $\mathcal{H}'$ prend alors la forme (Ma-70) :

$$\mathcal{H}' = S \bar{D}' S \quad (V-4)$$

où $\bar{D}'$ désigne la modulation du tenseur $\bar{D}$ sous l'action des phonons. Par rapport aux axes principaux $\mathcal{H}'$ s'écrit :

$$\mathcal{H}' = \begin{vmatrix} \frac{D'}{3} & 0 & E' \\ 0 & -\frac{2}{3} D' & 0 \\ E' & 0 & \frac{D'}{3} \end{vmatrix} \quad (V-5)$$

(2) Dans le cas considéré ici (Naphtalène et phénanthrène dans un solvant inerte comme l'éthanol) le seul transfert possible est du type



Il est très rare aux concentrations inférieures à 10^{-1} Mole / dm³.

En désignant par θ et φ les angles repérant le champ ZEEMAN par rapport aux axes de la molécule on obtient :

$$T_1^{-1} \propto 4E'^2 + [D'^2 - 3E'^2 + 2D'E' \cos 2\varphi] \sin^2 \theta \quad (V-6)$$

Faisons l'hypothèse que les modulations des paramètres soient proportionnelles à ces paramètres (Ma-70) (Wo-71). On déduit de (V-6)

$$T_1^{-1} \propto 4E^2 + [D^2 - 3E^2 + 2DE \cos 2\varphi] \sin^2 \theta \quad (V-6 \text{ bis})$$

Le champ de résonance est stationnaire pour les orientations moléculaires définies par les conditions (Gr-74) :

$$\cos \theta = \frac{1}{3} \cdot \frac{D - 3E \cos 2\varphi}{D - E \cos 2\varphi} \quad (V-7)$$

ou

$$\theta = 0, \frac{\pi}{2} \quad \text{et} \quad \varphi = 0, \frac{\pi}{2} \quad (V-8)$$

La relation (V-7) correspond au centre de la raie relative à la transition $\Delta M = 2$. On a sensiblement :

$$T^1(\varphi) \propto 4E^2 + \frac{2}{3} [D^2 - 3E^2 + 2DE \cos 2\varphi]$$

Le temps de relaxation moyen vaut :

$$\langle T_1^{-1} \rangle \propto \frac{2}{3} [D^2 + 3E^2] = \frac{2}{3} D^{*2}$$

D^* désignant la quantité $(D^2 + 3E^2)^{1/2}$ (Gl-69). En utilisant les valeurs de D et E des tableaux I et II (cf. aussi le tableau III) il vient :

$$\langle T_1 \rangle_{Nd8} / \langle T_1 \rangle_{Pd10} \approx 1,6$$

Le rapport des temps de relaxation observés est du même ordre de grandeur (à un facteur 2 près). Le temps de relaxation moyen calculé pour les molécules ayant l'orientation $(\theta = \frac{\pi}{2}; \varphi = 0)$ (cf. (V-8)) vaut : $\langle T_1^{-1'} \rangle \propto (D+E)^2$ (3). On en déduit :

$$\langle T_1' \rangle_{Nd8} / \langle T_1' \rangle_{Pd10} \approx 0,4$$

Ainsi, le rapport des temps de relaxation est-il du même ordre de grandeur que le rapport des quantités D^{*2} et $(D+E)^2$. Comme les paramètres D et E , ce rapport dépend peu de la matrice utilisée (cf. Tableau III). Ce résultat semble compatible avec la modulation du tenseur de structure fine par les phonons, processus qui pourrait être la cause principale de la relaxation.

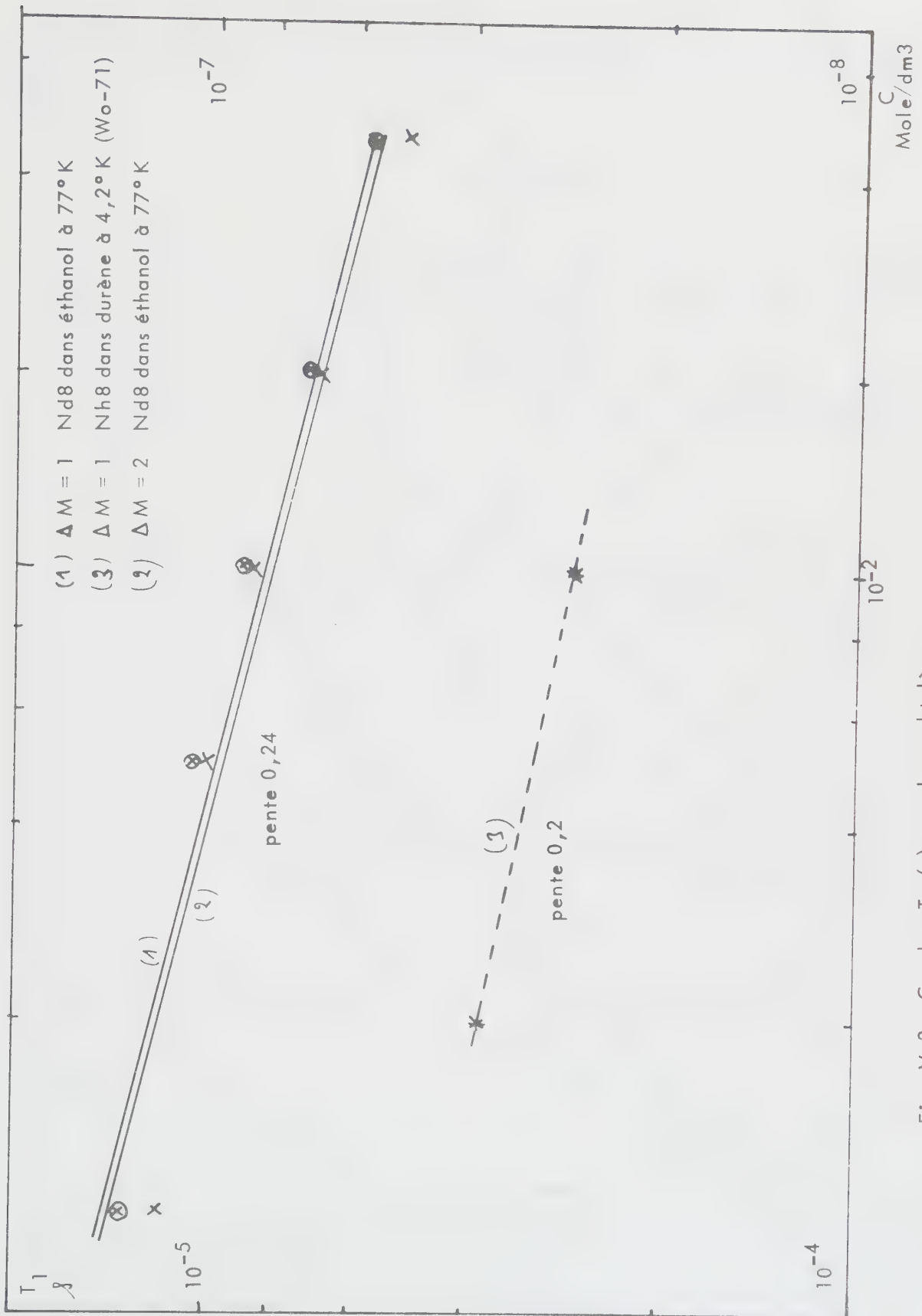
Matrice		Ethanol	EPA	MTHF	Décaline	Durène	Biphényle
Naphthalène	$ D $ cm^{-1}	0,099	0,0992	0,10046		0,1003	0,0992
	$ E $ cm^{-1}	0,0137	0,0142	0,0153		0,0137	0,01545
Phénanthrène	$ D $ cm^{-1}	0,100		0,100	0,1044		0,1004
	$ E $ cm^{-1}	0,046		0,047	0,0467		0,0466

Tableau III - Valeurs des paramètres de structure fine $|D|$ et $|E|$ pour le phénanthrène et le naphthalène dans différentes matrices.

b) Considérons maintenant la dépendance T_1 (c). La figure (V-3) donne les variations des temps T_1 , relatifs aux transitions $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$, pour le naphthalène dans l'éthanol à 77° K. On a porté sur le même graphique les valeurs de T_1 pour un échantillon de naphthalène dans le durène à 4,2° K (Wo-71). Les pentes des courbes, dans la gamme $10^{-3} - 10^{-2}$ mole / dm³, étant sensiblement égales, la dépendance T_1 (c) semble indépendante de la température, de la transition et du solvant. Le processus de relaxation pourrait dépendre seulement de la distance entre molécules paramagnétiques. Afin de séparer le mécanisme dépendant de la concentration de celui qui n'en dépend pas, formons la différence :

$$T_1^{-1} = T_1^{-1} - T_{10}^{-1} \quad (\text{V-8})$$

(3) Pour cette orientation la probabilité de transition est nulle ; le calcul présenté doit être considéré comme un calcul limite donnant l'ordre de grandeur pour θ voisin de $\pi/2$.

Fig. V-3. Courbes T_1 (c) pour le naphthalène

où T_{10}^{-1} désigne la vitesse de relaxation pour la molécule isolée. La figure (V-4) montre les courbes $\Delta T_1^{-1}(c)$ relatives aux transitions $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$ du phénanthrène et du naphthalène deutériés à 77° K. Toutes ces courbes correspondent à une dépendance du type

$$\Delta T_1^{-1} \propto c^n \quad (V-9)$$

avec $1 < n < 1,3$

pour les concentrations inférieures à $2 \cdot 10^{-3}$. Pour $c > 2 \cdot 10^{-3}$ la dépendance correspond à $n < 1$ ce qui semble indiquer l'apparition d'un nouveau mécanisme.

Montrons que le processus correspondant à l'équation (V-9) apparaît compatible avec la modulation par les phonons de l'interaction dipolaire intermoléculaire (Wa-32) (Ab-70). Aux très basses températures le temps de relaxation T_1 vérifie :

$$T_1^{-1} \propto \frac{c^2 \omega^3}{\rho v^5} \text{clh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \quad (V-10)$$

où ρ , v et w désignent respectivement la masse volumique, la vitesse du son et la pulsation du champ hyperfréquence. Dans le domaine RAMAN le calcul conduit à :

$$T_1^{-1} \propto \frac{c^2 T^n}{\rho^2 v^{10}} \quad (V-10 \text{ bis})$$

avec $n = 7$ pour $T \ll \theta_D$
 $n = 2$ pour $T \gg \theta_D$

Dans le cas des très faibles concentrations, la variation de T_1^{-1} avec la concentration devient linéaire (Hu-63) (Ab-70), du type :

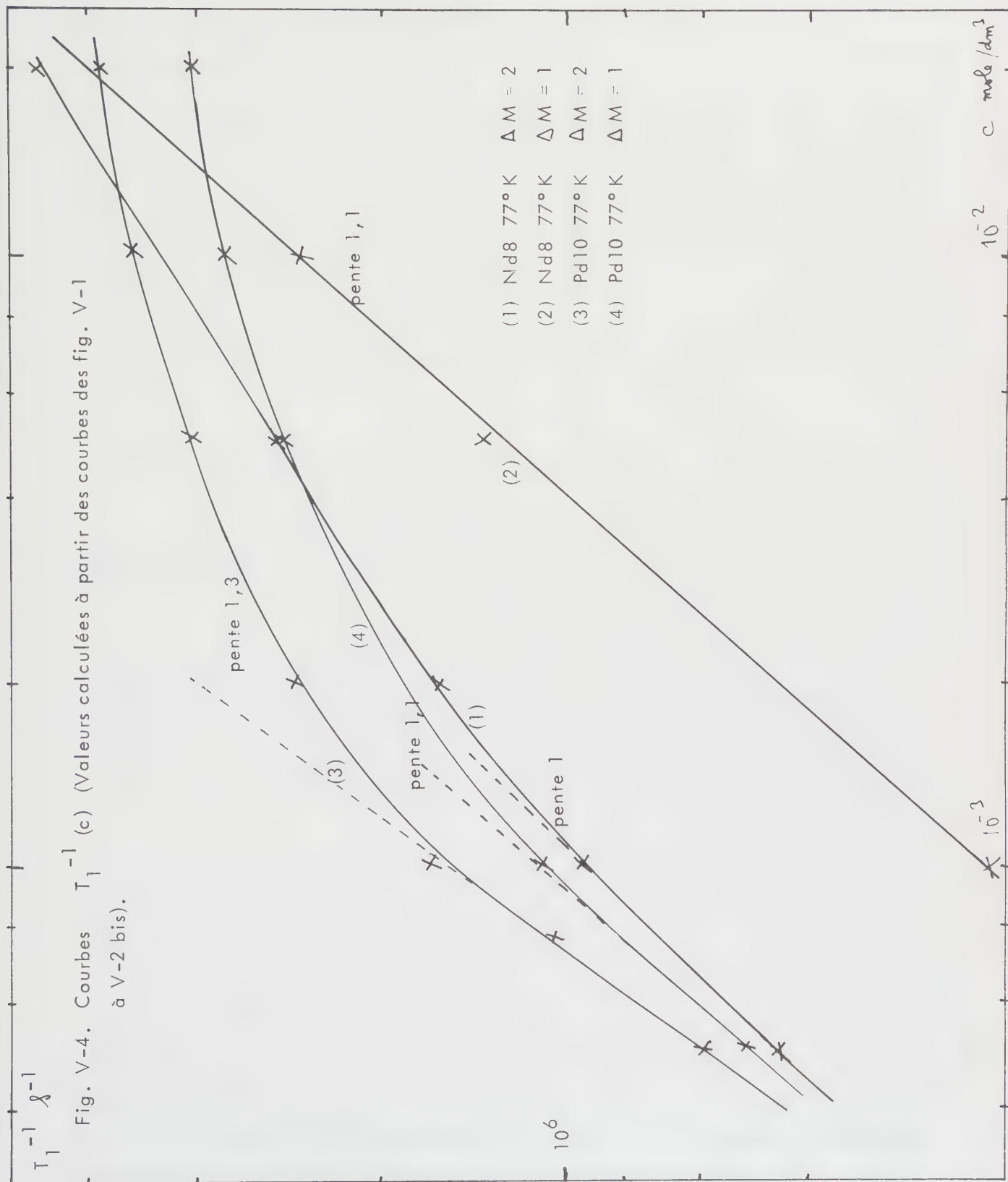
$$T_1^{-1} \propto c \cdot T^n \quad (V-11)$$

Ainsi, quand la relaxation est due à l'interaction dipolaire intermoléculaire, la dépendance $T_1^{-1}(c)$, sera de la forme :

$$T_1^{-1} \propto c^n \quad (V-12)$$

avec $1 < n < 2$

Le processus qui apparaît dans la gamme $5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$ mole / dm³, d'équation (V-9), peut donc être considéré comme satisfaisant aussi à l'équation (V-12). Il se pourrait aussi que ce processus corresponde à une relaxation croisée à l'intérieur du système de spins entre spins isolés et spins de paires (Cf. chapitre IV), mécanisme qui a été invoqué dans le cas des molécules organiques (Sc-72).



C - DISCUSSION DE L'INFLUENCE DE LA DEUTERIATION

Les figures (V-1) (V-2) (V-1 bis) et (V-2 bis) montrent que le temps T_1 du composé deutérié est plus long que celui du composé correspondant hydrogéné (rapport $\approx 1,4$ à toute concentration), qu'il s'agisse du naphthalène ou du phénanthrène. Des effets, de même sens, ont été constatés pour le naphthalène dans un cristal de biphényl (Wo-71), pour l'anthrarène dans un cristal de fluorène et pour le pyrène dans un cristal de fluorène (Si-70) (Gr-72). Montrons qualitativement que la modulation de l'interaction hyperfine par les phonons n'est certainement pas le processus prédominant à 77°K dans nos expériences. Si ce processus était le seul mécanisme de relaxation, on aurait sensiblement (St-60) :

$$\frac{T_1^{-1}(H)}{T_1^{-1}(D)} \approx \frac{\gamma_H^2}{\gamma_D^2} \cdot \frac{I_H(I_H+1)}{I_D(I_D+1)} \approx 15$$

La valeur observée étant environ 1,4 pour le naphthalène et le phénanthrène, on en déduit que ce mécanisme doit avoir une influence négligeable sur la relaxation.

D'autre part, les largeurs de raie étant plus faibles (Gr-69), on peut penser que la relaxation croisée sera moins efficace dans l'isomère deutérié et le temps de relaxation plus long que dans l'isomère protonné.

Un raccourcissement du temps T_1 de l'espèce deutériée a été observé à très basse température pour le naphthalène dans le durène (Wo-71) ; par contre, dans le biphényl, au-dessus de 4°K, le composé deutérié a le temps T_1 le plus long. Ceci pourrait s'expliquer par la modulation de l'interaction hyperfine, plus efficace dans le durène que dans le biphényl (De-61) (Pa-69).

V - 3. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES RELAXATIONS DE TRIPLETS IONIQUES ET DE TRIPLETS ORGANIQUES

Le tableau IV (cf. ANNEXE III) rassemble les principaux résultats connus à ce jour au sujet de la relaxation dans les triplets organiques et les triplets ioniques. Nous y avons inclus les résultats établis au cours de ce travail (*). Nous avons conservé la disposition utilisée dans les tables dressées par STANDLEY et VAUGHAN, pour la relaxation spin-réseau des ions de transition (St-69).

Avant d'envisager les diverses dépendances, comparons pour les deux espèces de triplets, les hamiltoniens de spin et les probabilités de transition induites par le champ hyperfréquence.

A - HAMILTONIENS ET PROBABILITES DE TRANSITION

Dans les triplets, le spin effectif vaut 1 et l'hamiltonien de spin phénoménologique (Lo-60) (Lo-68) s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = \beta B_0 \bar{g} S + S \bar{D} S + \mathcal{H}_{\text{hyperfine}} \quad (\text{V-14})$$

En général, la modulation du tenseur de structure fine fournit le terme prépondérant de l'interaction spins phonons de sorte que :

$$\mathcal{H}_{\text{spins-phonons}} = S \bar{D}' S \quad (\text{V-15})$$

Ainsi, pour les faibles concentrations, la relaxation spins-phonons s'effectue-t-elle surtout, dans les triplets ioniques et organiques, par l'intermédiaire du tenseur de structure fine. La nature du mécanisme de relaxation dépend alors de l'origine physique du partage en champ nul du niveau fondamental :

a) dans les triplets ioniques : (ex : Ni^{2+} dans MgO) l'action du champ cristallin lève la dégénérescence de l'ion libre et donne comme niveau fondamental un singulet orbital. Jusqu'à maintenant, les triplets envisagés ont été étudiés dans des matrices cubiques pour lesquelles la structure fine est nulle. En pratique, les déviations locales de la symétrie cubique ("microscopic strains") provoquent une distribution des partages en champ nul et un mélange des fonctions d'onde (Or-61) (Sm-69) (Ab-70). Ainsi, le champ cristallin constitue-t-il la cause principale de la structure fine. La relaxation

s'effectue par la modulation du champ cristallin par les phonons.

b) dans les triplets organiques (monocristaux et verres), l'interaction magnétique dipolaire entre les deux électrons non appariés de la molécule est surtout responsable de la structure fine (Wa-59) (Hu-61) (Gr-69). La relaxation semble donc résulter de la modulation de l'interaction dipolaire intramoléculaire par les phonons.

La probabilité relative W s'écrit (Wa-59) (Ko-63) (Gl-69) (Gr-69) :

$$W = \sum_{j=x,y,z} \gamma_j \left| \langle i | S_y | j \rangle \right|^2 \quad (V-16)$$

où γ_j désigne le cosinus directeur du champ hyperfréquence B_1 relatif à l'axe j . Dans le cas des transitions $\Delta M = 2$ l'expression (V-16) mène à des valeurs numériques faibles, de l'ordre de $(D/\hbar\nu)^2$. De plus, W est rigoureusement nulle pour B_0 parallèle à l'un des axes principaux. Pour des molécules phosphorescentes incluses dans un cristal, on a $D \approx 0,1 \text{ cm}^{-1}$ et $W \lesssim 0,1$, alors que les transitions $\Delta M = 1$ ont une probabilité de transition $\lesssim 0,5$. La raie $\Delta M = 2$ a ainsi une intensité plus faible que celle des raies $\Delta M = 1$; plus étroite, moins sensible à la saturation, elle est recommandée dans l'étude de la structure hyperfine (Gr-70).

On sait aussi que le champ de résonance dépend des angles d'Euler θ, φ (Ko-63), alors que W dépend des trois angles θ, φ et ψ . Pour un champ donné, on n'observe donc que la valeur moyenne de W , soit $\overline{W}$. D'autre part, dans un verre, les raies apparaissent pour les valeurs stationnaires des champs de résonance ; dans le cas $\Delta M = 2$, on montre que de très nombreuses orientations contribuent à la raie observée. Celle-ci est donc plus intense que les raies $\Delta M = 1$ (Wa-64) (Gl-69).

B - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

Echantillon	T° K	Concentration	T_1 ($\Delta M = 1$)	T_2 ($\Delta M = 2$)	Réf.
TRIPLETS ORGANIQUES					
Nh8 dans Nd8 (monocristal)	1,5 - 4,2° K	0,2 - 10 %	$T_1^{-1} \propto c^{1,5}$ $\partial T_1 / \partial T = 0$		(Si-68) (Sc-72)
Nh8 dans Nd8 (monocristal)	4,2° K	0,2 - 10 %	$T_1^{-1} \propto c^2$		(Sc-69)
Nd8 dans C ₂ H ₅ OH (verre)	77° K	5.10 ⁻⁴ - 4,7.10 ⁻²	$T_1^{-1} \propto A_1 + B_1 c^n$ $1 < n < 2$	$T_1^{-1} \propto A_2 + B_2 c^n$ $1 < n < 2$	*
Pd8 dans C ₂ H ₅ OH (verre)	77° K	5,10 ⁻⁴ - 4,7.10 ⁻²	$T_1^{-1} \propto A'_1 + B'_1 c^n$	$T_1^{-1} \propto A'_2 + B'_2 c^n$	*
TRIPLETS IONIQUES					
Ni ²⁺ dans MgO (monocristal)	4,2° K 77° K	5.10 ⁻³ - 3.10 ⁻⁴ 5.10 ⁻³ - 3.10 ⁻⁴	$T_1^{-1} \propto f$ $T_1^{-1} \propto f$		*

Tableau V - Variations du temps de relaxation avec la concentration dans les triplets ioniques et moléculaires (cf. Tableau IV)

Les dépendances observées sont toutes du type

$$T_1^{-1} \propto (\text{concentration})^n \quad (\text{V-19})$$

$$\text{avec } 1 < n < 2 \quad (4)$$

Malgré cette analogie, les processus de relaxation semblent différents pour la raison suivante : quand la concentration augmente, les interactions magnétiques dipolaires deviennent agissantes ; cependant, le champ cristallin continue à jouer un rôle dans les systèmes ioniques alors qu'il demeure faible dans les systèmes moléculaires.

(4) Dans les tableaux IV à VII les concentrations considérées sont, selon l'usage, la concentration en centres (f) pour les sels de transition et la concentration en mole / dm³ (c) pour les molécules organiques.

C - INFLUENCE DE L'ORIENTATION

Echantillon	T° K	Concentration	$T_1 (\Delta M = 1)$	$T_1 (\Delta M = 2)$	Réf.
TRIPLETS ORGANIQUES					
Pyrène d - 10 dans biphenyl	293° K		Coincidence des axes de relaxation avec axes moléculaires facteur 10 périodicité 90°		(Fi-69)
Nd8, An d Bi d, Pd 10 dans éthanol	77° K	10^{-3} M/l	faible anisotropie par rapport aux orientations canoniques		(Ch-71)
Nd8 dans durène	2,17° K	2 %	dans le plan x z périodicité de 180°		(Wo-71)
Quinoxaline dans durène Quinoxaline dans Nd8	2,63° K "	0,1 % "	B_2 tourne dans les plans principaux - facteur 10 périodicité 180°		(Ko-73)
TRIPLETS IONIQUES					
Ni ²⁺ dans MgO	4,2° K	$5 \cdot 10^{-4}$	dans plan (110) $T_1^{-1} \propto \sin^2 \theta \cos^2 \theta$ périodicité 90°		(Le-67)
Ni ²⁺ dans MgO	77° K	$2 \cdot 10^{-3}$	dans plan (001) $T_1^{-1} \propto \sin^2 \theta \cos^2 \theta$ périodicité 90°	$\frac{\partial T_1}{\partial \theta} \approx 0$	*

Tableau VI - Dépendances angulaires dans les triplets paramagnétiques.

Les deux espèces de triplets présentent une anisotropie de relaxation à basse et haute température pour les transitions $\Delta M = 1$. Le facteur d'anisotropie est plus grand dans les cristaux moléculaires que dans les verres et les cristaux ioniques.

Comme nous l'avons vu pour les dépendances $T_1(f)$, les dépendances angulaires ne sont pas de même nature pour les deux catégories de triplets :

a) Triplets ioniques : l'anisotropie de T_1 résulte des variations angulaires des coefficients $a(\Gamma_{\alpha g}^i, kp)$ connectant les modes de symétrie du complexe paramagnétique et les phonons (Ra-66) (Ra-67) (Ra-68). Nous avons montré que le triplet Ni^{2+} dans MgO présente des anisotropies différentes pour les deux temps de relaxation.

b) Triplets organiques : On doit distinguer le cas des cristaux de celui des verres. Dans les cristaux, quand l'anisotropie de relaxation coïncide avec l'anisotropie des champs de résonance, elle résulte des variations angulaires du tenseur de structure fine et présente une périodicité de 90° (Fi-69) (Ma-70). Quand elle ne coïncide pas avec l'anisotropie des champs de résonance (Ko-73), elle présente une périodicité de 180° et peut indiquer l'influence de processus différents de la modulation de l'interaction dipolaire par les phonons.

Dans les verres, une anisotropie beaucoup plus faible que pour les cristaux a été mise en évidence pour les transitions $\Delta M = 1$ (Ch-71).

D - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU CHAMP MAGNETIQUE

Echantillon	T°K	Concentration	$T_1 (\Delta M = 1)$	$T_1 (\Delta M = 2)$	Réf.
TRIPLETS ORGANIQUES					
Nh8 dans Nd8	1,5-4,2	0,2 %	$\frac{\partial T_1^{-1}}{\partial T} = 0 \quad 2,3 s^{-1}$		(Sc-72)
Quinoxaline dans durène		0,1 %	$0,9 T + 4,8 \cdot 10^{-3} T^2$		
Quinoxaline dans Nd8		?	$\frac{\partial T_1^{-1}}{\partial B_0} < 0$ $0,9 T + 18 \cdot 10^{-3} T^2$		
Pyrène d 10 dans fluorene	300-80	$5 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\partial T_1}{\partial T} > 0$		(Si-70)

TRIPLETS IONIQUES					
Ni ²⁺ dans MgO	3 - 40	3.10 ⁻⁴	$T_1^{-1} \propto AT + BT^7 + C$		(Jo-67)
Ni ²⁺ dans MgO	45-160	2.10 ⁻³	$T_1^{-1} \propto T^3$	$T_1^{-1} \propto T^3$	*
F ²⁺ dans MgO	3 - 50	6.10 ⁻⁴	$T_1^{-1} = AT + BT^7 + c \exp - \frac{\Delta}{kT}$		(Jo-67)
Fe ²⁺ dans MgO	4,2-30	10 ⁻⁴	$T_1^{-1} = AT (T < 8^\circ K)$ $T_1^{-1} = A' \exp \frac{\Delta}{kT} (T > 8^\circ K)$		(Wi-63)

Tableau VII - Dépendances $T_1(T, B_0)$ observées dans les triplets ioniques et moléculaires

Le tableau VII rassemble les premières dépendances $T_1(T, B_0)$ observées dans les deux catégories de triplets.

Vers 4,2° K, les lois $T_1(T)$ relatives aux cristaux moléculaires sont de la forme :

$$T_1^{-1} \propto AT + BT^n$$

$$8 < n < 9$$

Ces lois diffèrent peu des dépendances rencontrées dans les sels de transition.

Dans la gamme des hautes températures ($T > 50^\circ K$) le triplet ionique Ni²⁺ dans MgO présente des anomalies (loi en T^3 au lieu de la loi en T^7) (cf. chapitre IV).

Pour les triplets organiques, la température de DEBYE est assez basse ($\theta_D < 77^\circ K$) (Br-68) (Br-73). Pour $T \geq 77^\circ K$, on attend a priori une variation du type $T_1^{-1} \propto T^2$ puisque $T \geq \theta_D$. Cependant, l'anomalie $\partial T_1 / \partial T > 0$ montrée pour $T > 80^\circ K$ par le pyrène dans le fluorène correspond à une dépendance du type $T_1^{-1} \propto T^{-2,5}$ (Cf. figure V-6). Ceci semble indiquer que le modèle de DEBYE devrait être modifié pour les phonons de haute fréquence dans le cas de certains cristaux moléculaires.

Au sujet des variations avec le champ magnétique, le tableau VII révèle un seul résultat ($\partial T_1^{-1} / \partial B_0 < 0$) (Sc-72). Cette variation anormale avec le champ magnétique est rencontrée à très basse température pour un cristal de quinoxaline dans le naphthalène.

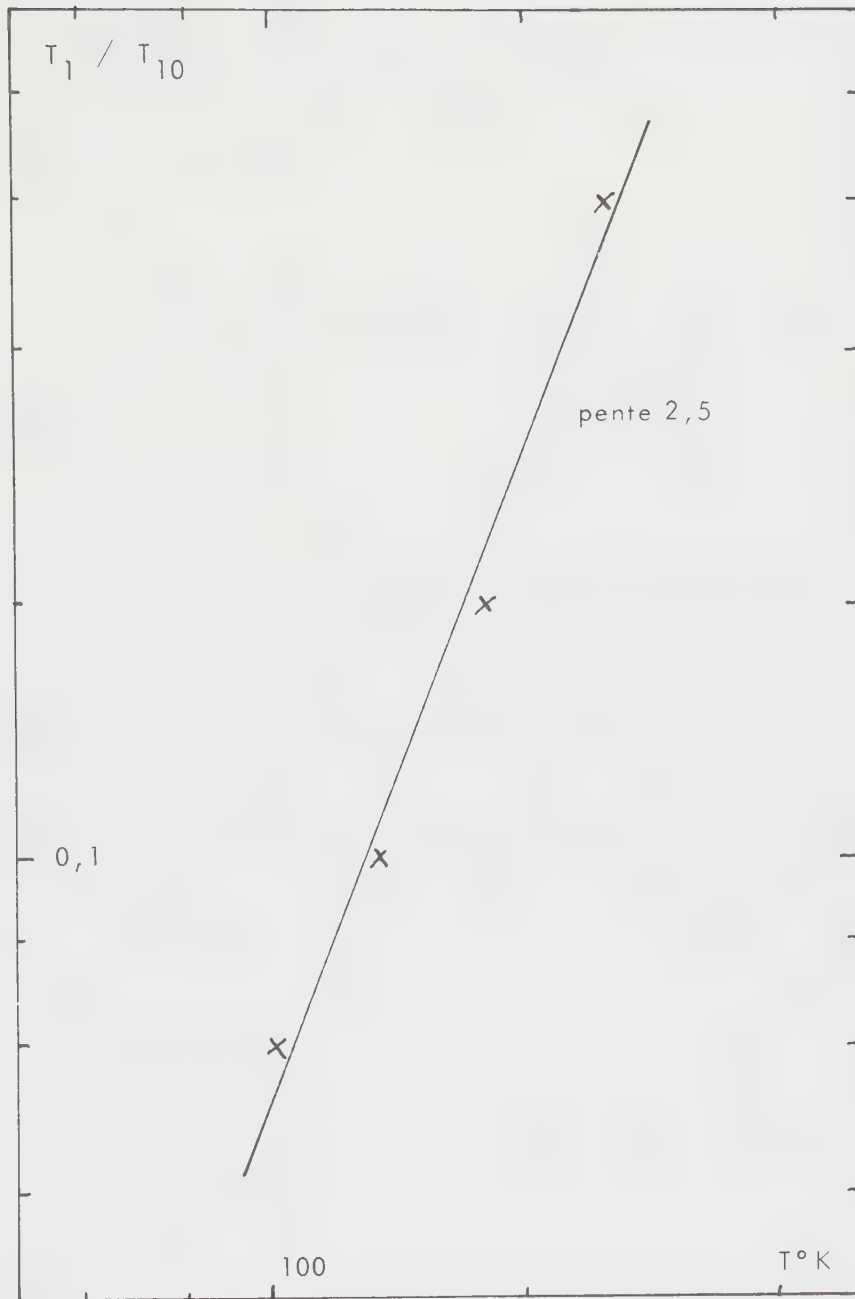


Fig. V-6. Variation T_1 (T) pour le pyrène dans le fluorène (courbe établie à partir de (Si-70)).

Enfin, le rapport des temps de relaxation relatifs aux deux types de transition $T_1(\Delta M = 2) / T_1(\Delta M = 1)$ apparaît plus élevé pour le triplet ionique $\text{MgO}:\text{Ni}^{2+}$ (cf. chapitre IV) que pour les triplets organiques étudiés. Pour ces derniers, le rapport vaut 1,05 pour le naphthalène et 1,1 pour le phénanthrène. Ce résultat semble confirmer les hypothèses qui sont habituellement admises sur les valeurs respectives des probabilités de transition dues à l'interaction spins-phonons (Sc-69) (Si-70) (Sc-72) (Do-72).

E - CONCLUSION

L'étude précédente montre que les résultats sont peu nombreux et que beaucoup d'expériences restent à développer tant pour les triplets organiques que pour les triplets ioniques, pour les transitions $\Delta M = 1$ et pour les transitions $\Delta M = 2$.

L'étude ci-dessus montre aussi que la relaxation dans le triplet ionique Ni^{2+} dans MgO est assez bien connue du moins à basse température. A haute température, l'inopérance du modèle de DEBYE semble responsable des anomalies observées. La loi en T^3 ainsi que l'anisotropie semblent dues essentiellement aux propriétés du spectre de phonons. Par contre, la relaxation des triplets organiques est moins bien connue. Dans un certain nombre d'expériences, dont les nôtres, beaucoup de faits semblent indiquer la prédominance de la modulation de la structure fine par les phonons. Il est très vraisemblable cependant que d'autres mécanismes interviennent dans certains cas. Leur mise en évidence expérimentale est encore très incomplète.

REFERENCES

- (Ab-70) A. ABRAGAM, B. BLEANEY, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon Press, Oxford, (1970), p. 206 - 253
- (Am-72) K. AMAYA, Y. TOKUNAGA, Y. KURAMITSU, T. HASEDA, J. Phys. Soc. Japan, 33, 49, (1972)
- (Ba-72) M. BATLEY, R. BRAMLEY, Chem. Phys. Let., 15, 337, (1972)
- (Bo-59) K.D. BOWERS, W.B. MIMS, Phys. Rev., 115, 285, (1959)
- (Br-68) I.M. BROWN, D.J. SLOOP, D.P. AMES, Chem. Phys. Letters, 1, 167, (1968)
- (Br-73) I.M. BROWN, J. Chem. Phys., 58, 4242, (1973)
- (Ch-71) C. CHACHATY, J. MARUANI, C.R. Acad. Sci., 273 B, 1119, (1971)
- (De-61) M.F. DEIGEN, V. Ya. ZEVIN, Sov. Phys. J.E.T.P., 12, 785, (1961)
- (Do-72) C.A. Mc. DOWELL, "Magnetic Resonance Physical Chemistry vol. 4", A.D. Buckingham, Butterworths, London, (1972) p. 302
- (Fi-68) P.H.H. FISHER, Proc. XV Colloque Ampère, (North-Holland, Amsterdam), (1968) p. 455
- (Fi-69) P.H.H. FISHER, A.B. DENISON, Mol. Phys. 17, 297, (1969)
- (Go-59) M. GOUTERMAN, W. MOFFITT, J. Chem. Phys., 30, 1107, (1959)
- (Go-59) M. GOUTERMAN, J. Chem. Phys., 30, 1369, (1959)
- (Gl-69) S.P. Mc. GLYNN, T. AZUMI, M. KINOSHITA, "Molecular Spectroscopy of the triplet state", Prentice Hall, New-Jersey, (1969) p. 362 - 354
- (Gr-69) J.Ph. GRIVET, J.M.LHOSTE, Chem. Phys. Lett., 3, 445, (1969)
- (Gr-69) J.Ph. GRIVET, Chem. Phys. Letters, 4, 104, (1969)
- (Gr-70) J.Ph. GRIVET, Mol. Phys., 19, 389, (1970)
- (Gr-74) J.Ph. GRIVET, J. MISPELTER, Mol. Phys., 27, 15, (1974)
- (Gr-72) J. GROMER, H. SIXL, H.C. WOLF, Chem. Phys. Letters, 12, 574, (1972)
- (Gu-72) M. GUERON, "Electron Spin Resonance of Triplet state", in "creation and Detection of the excited state", A. LAMOLA, M. DEKKER, (1972)

- (Ha-70) D. HAARER, H.C. WOLF, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.*, 10, 359, (1970)
- (Ha-71) L.H. HALL, M.A. EL. SAYED, *J. Chem. Phys.*, 54, 4958, (1971)
- (Ha-71) R.M. HOCHSTRASSER, P.N. PRASAD, *Chem. Phys. Let.*, 9, 113, (1971)
- (Hu-61) C.A. HUTCHINSON, B.W. MANGUM, *J. Chem. Phys.*, 34, 908, (1961)
- (Hu-63) P.S. HUBBARD, *Phys. Rev.*, 131, 275, (1963)
- (In-58) J.E. INGRAM, "Free Radicals", Butterworths, (1958) p. 170
- (Jo-67) J.B. JONES. M.F. LEWIS, *Sol. St. Com.*, 5, 595, (1967)
- (Ko-73) U. KONZELMANN, M. SCHWOERER, *Chem. Phys. Let.*, 18, 143, (1972)
- (Ko-63) Ph. KOTTIS, R. LEFEBVRE, *J. Chem. Phys.*, 39, 393, (1963)
- (Ko-64) Ph. KOTTIS, R. LEFEBVRE, *J. Chem. Phys.*, 41, 379, (1964)
- (Le-67) M.F. LEWIS, A.M. STONEHAM, *Phys. Rev.*, 164, 271, (1967)
- (Lo-68) P. LOPEZ, J.C. GOURDON, J. PESCIA, *Peint. Pig. Vernis*, 44, 496, (1968)
- (Lo-73) P. LOPEZ, J. Ph. GRIVET, J. PESCIA, *C.R. Acad. Sci.*, 277, 703, (1973)
- (Lo-60) W. LOW, "Paramagnetic Resonance in Solids", *Sol. Sta. Phys.*, Suppl 2., Academic Press, New-York, (1960), p. 39
- (Ma-70) J. MARUANI, *Chem. Phys. Letters*, 7, 29, (1970)
- (Mi-72) J. MISPELTER, J. Ph. GRIVET, M. BAIWIR, J.M. LHOSTE, *Mol. Phys.*, 24, 205, (1972)
- (Or-61) R. ORBACH, *Proc. Roy. Soc.*, A 204, 458, (1961)
- (Os-72) R. OSTERTAG, *Dissertation*, Stuttgart, (1972)
- (Pa-69) H. PANEPUCCI, L.F. MOLLENAUER, *Phys. Rev.*, 178, 589, (1969)
- (Pl-49) J.R. PLATT, *J. Chem. Phys.*, 17, 484, (1949)
- (Ra-66) D.K. RAY, T. RAY, P. RUDRA, *Proc. Phys. Soc.*, 87, 485, (1966)
- (Ra-67) T. RAY, D.K. RAY, *Phys. Rev.*, 164, 420, (1967)
- (Ra-68) D.K. RAY, T. RAY, S.K. GUPTA, *J. Applied. Physics*, 39, 832, (1968)
- (Si-70) L.J. SIXL, H.C. WOLF, *Z. Natur.*, 27a, 198, (1970)

- (Si-70) H. SIXL, M. SCHWOERER, Z. Natur., 25a, 1383, (1970)
- (Si-72) H. SIXL, H.C. WOLF, Z. Natur., 25a, 198, (1972)
- (Sc-72) R. SCHMIDBERGER, H.C. WOLF, Chem. Phys. Letters, 16, 402, (1972)
- (Sc-69) M. SCHWOERER, H. SIXL, Zeit. Natur., 24a, 952, (1969)
- (Sc-72) M. SCHWOERER, U. KONZELMANN, D. KILPPER, Chem. Phys. Let., 13, 272, (1972)
- (Sm-69) S.R.P. SMITH, F. DRAVIEKS, J.E. WERTZ, Phys. Rev., 178, 471, (1969)
- (St-69) K.J. STANDLEY, R.A. VAUGHAN, "Electron Spin Relaxation Phenomena in solids", Hilger, LTD, London, (1969)
- (St-60) H. STERNLICHT, H.M.J. Mc. DONNELL, J. Chem. Phys., 33, 302, (1960)
- (St-63) H. STERNLICHT, G.C. NIEMAN, G.W. ROBINSON, J. Chem. Phys., 38, 1326, (1963)
- (Va-65) R.M. VALISHEV, Sov. Phys. Sol. St., 7, 733, (1965)
- (Vi-63) J.S. VINCENT, A. MAKI, J. Chem. Phys., 39, 3088, (1963)
- (Wa-32) I. WALLER, Z. Phys., 79, 370, (1932)
- (Wa-59) J.H. VAN DER WAALS, M.S. de GROOT, Mol. Phys., 2, 333, (1959)
- (Wa-64) E. WASSERMAN, L.C. SNYDER, W.A. YAGER, J. Chem. Phys., 41, 1763, (1964)
- (Wi-63) E.L. WILKINSON, R.L. HARTMAN, J.G. CASTLE, Phys. Rev., 171, 299, (1968)
- (Wo-71) J.P. WOLFE, Chem. Phys. Lett., 10, 212, (1971)

CONCLUSION

Au départ de cette thèse, nous nous étions proposés l'étude de quelques aspects de la relaxation spin-réseau dans des sels de transition et des molécules phosphorescentes. Les expériences ont été développées à l'aide de la méthode de modulation, imaginée par HERVE et PESCIA en 1960.

Notre première tâche fut de montrer que cette méthode est indépendante de tout modèle et qu'elle présente la généralité de la méthode de saturation pulsée. Nous avons imaginé pour elle un processus de dépouillement des résultats expérimentaux, très commode, généralisable au cas de deux constantes de temps.

Le spectromètre à modulation que nous avons réalisé permet la mesure des temps T_1 compris entre 10^{-4} et 10^{-9} seconde (1) et relatifs à un nombre de centres paramagnétiques au moins égal à 10^{13} . La gamme des températures utilisables s'étend de 4,2 à 295° K et l'appareil a été conçu de manière à permettre un changement aisé d'échantillon.

Nous avons ensuite procédé à diverses vérifications : vérifications propres à notre spectromètre d'abord, vérifications par rapport à d'autres auteurs et d'autres méthodes sur des échantillons chimiquement semblables, ensuite. Nous avons ainsi montré que la précision et la reproductibilité de notre méthode sont comparables à celles fournies par les méthodes de saturation pulsée et d'échos de spins.

Nous avons alors appliqué cette méthode et cet appareil à quelques problèmes de relaxation dans les ions de transition.

Le premier fut l'influence de la concentration : nous avons montré que la loi $T_1^{-1}(f, T)$ peut s'exprimer à l'aide d'un développement du type :

$$T_1^{-1} = \sum_i C_i f^{p_i} T^{n_i}$$

où chaque terme est prépondérant dans un domaine (f, T) particulier. Après avoir présenté une théorie générale des dépendances rencontrées dans la pratique et sa vérification par

diverses expériences de relaxation, nous avons étudié en détail trois nouvelles vérifications expérimentales portant sur $MgO : Ni^{2+}$, $CaF_2 : T_m^{2+}$ et Cu^{2+} dans un sel de TUTTON.

Le deuxième problème abordé fut l'écart à la loi théorique en T^7 constaté sur $MgO : Ni^{2+}$ dans le domaine RAMAN : nous avons mis en évidence, entre 40 et 160° K, une loi expérimentale en T^3 valable pour les transitions $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$.

(1) Une amélioration développée récemment au laboratoire permet d'atteindre 10^{-12} seconde environ.

Le troisième problème envisagé fut l'anisotropie de la relaxation dans $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$: nous avons montré l'isotropie de la raie $\Delta M = 2$ et l'anisotropie des transitions $\Delta M = 1$. Nous avons étudié le rapport entre les différents temps de relaxation dans une large gamme de température.

Nous avons enfin abordé quelques aspects de la relaxation dans les molécules phosphorescentes. Les recherches dans ce domaine ont débuté depuis peu (après 1968) et s'étaient surtout axées, avant nous, à la transition $\Delta M = 1$ dans les cristaux moléculaires à très basse température ($T < 7^\circ \text{K}$). Nous avons étudié l'influence de la concentration et de la deutériation sur la relaxation à 77°K , des transitions $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$, du phénanthrène et du naphthalène, protonnés et deutériés, dans l'éthanol. La dépendance avec la concentration, du type f^n ($1 < n < 2$), semble compatible avec la modulation de l'interaction dipolaire intermoléculaire par les phonons ; le rapport des temps de relaxation des molécules isolées, du même ordre de grandeur que le rapport des quantités $(D^2 + 3E^2)$ semble compatible avec la modulation de l'interaction dipolaire intramoléculaire par les phonons. L'allongement du temps T_1 des molécules deutériées à haute température, résulterait du rétrécissement des raies qui affecte l'intensité de la relaxation croisée ; à basse température, la modulation de l'interaction hyperfine pourrait intervenir.

Nous avons enfin procédé à une étude comparative de la relaxation dans les triplets ioniques et organiques. Une table est fournie, qui rassemble les résultats connus sur les transitions $\Delta M = 1$ et les résultats obtenus au cours de ce travail sur les transitions $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$.

Dans l'avenir, il pourrait sembler intéressant de prolonger les recherches qui ont fait l'objet de la présente thèse dans les deux directions suivantes :

- relaxation dans d'autres triplets ioniques et influence du champ statique dans des sites non cubiques ;
- relaxation des molécules phosphorescentes dans les verres et les cristaux : influence du champ statique et de la température.

ANNEXE n° I

Equations phénoménologiques applicables au cas de plusieurs constantes de relaxation spins-phonons

1 - Introduction

Considérons la relaxation d'un système à deux niveaux d'énergie et supposons la concentration assez faible pour que la relaxation croisée soit négligeable. Après l'impulsion qui a saturé la raie, la recroissance du signal a pour équation (Pe-64) (St-69) (1) :

$$S(t) \propto M_z(t) \propto n(t) \propto \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right] \quad (1)$$

Le modèle phénoménologique de BLOCH (Bl-46) (Wa-53) (Ab-61) se traduit par l'équation :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = - \frac{\vec{M}_z - \vec{M}_0}{T_1} - \frac{\vec{M}_T}{T_2} \quad (2)$$

Il rend bien compte de l'évolution de la composante M_z de l'aimantation. Ce modèle a reçu plusieurs justifications théoriques (Bl-56) (Re-65) (Ab-67) qui en montrent les limites. Il ne peut être appliqué, en particulier, sans modification, au cas plus complexe d'un système à plus de deux niveaux d'énergie. Considérons le système à trois niveaux d'un triplet ionique ou d'un triplet métastable organique. La théorie et l'expérience montrent que la courbe de recroissance du signal fait intervenir deux constantes de temps, selon la loi (Ra-66) (Sc-72) :

$$S(t) \propto \left\{1 - A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)\right\} \quad (3)$$

Dans le cas d'un système à quatre niveaux, trois constantes sont théoriquement nécessaires pour décrire complètement la relaxation (Do-64) (Bo-70) ; cependant, dans chaque cas étudié, on montre que deux constantes sont suffisantes. Dans le cas général d'un système à p niveaux, la relaxation peut être décrite par $(p-1)$ constantes de temps (Be-72). Les deux hypothèses suivantes, à vérifier dans chaque cas, permettent de se ramener à

(1) Dans la méthode de saturation pulsée, le champ hyperfréquence maintenu après l'impulsion et permettant la détection du signal, ne modifie pas sensiblement la loi de dépendance (1) (Jo-68) (St-69).

à un système à 3 ou 4 niveaux (Ra-66) (Bo-70) :

- i) la perturbation a une durée suffisamment courte
- ii) la température est assez élevée.

Nous allons montrer ci-dessous que l'équation (2) peut être généralisée à un système quelconque de niveaux.

2 - Modèle phénoménologique de relaxation en présence de plusieurs constantes de temps

D'une manière très générale, l'équation d'évolution de l'aimantation macroscopique peut être mise sous la forme :

$$\frac{d}{dt} (\vec{M} - \vec{M}_0) = \bar{K} (\vec{M}, \vec{M}_0) \quad (4)$$

L'équation d'évolution de la composante parallèle au champ ZEEMAN s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (M_z - M_0) &= K_z [M_x, M_y, (M_z - M_0)] \\ &= \left\{ \begin{array}{l} K_z (0, 0, 0) \\ + \left(\frac{\partial K_z}{\partial M_x} \right)_0 M_x + \left(\frac{\partial K_z}{\partial M_y} \right)_0 M_y + \left(\frac{\partial K_z}{\partial M_z} \right)_0 (M_z - M_0) \\ + \dots \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (5)$$

La relaxation étant étudiée quand le régime permanent est presque atteint, il résulte de la petitesse de $M_x, M_y, (M_z - M_0)$, que les termes d'ordre 2 ou plus, peuvent être négligés. Les conditions aux limites impliquent d'autre part la nullité du terme $K_z (0, 0, 0)$. L'équation (5) prend dans ces conditions, la forme simplifiée :

$$\frac{d}{dt} (M_z - M_0) = \left\{ \left(\frac{\partial K_z}{\partial M_x} \right)_0 M_x + \left(\frac{\partial K_z}{\partial M_y} \right)_0 M_y + \left(\frac{\partial K_z}{\partial M_z} \right)_0 (M_z - M_0) \right\}$$

Des équations analogues à l'équation (6) peuvent être écrites pour les composantes M_x et M_y de telle sorte que l'équation (4) peut être mise sous la forme tensorielle :

$$\frac{d}{dt} (\vec{M} - \vec{M}_0) = \bar{K} (\vec{M} - \vec{M}_0) \quad (6)$$

où $\bar{K}$ désigne un tenseur, de composantes :

$$\left(\frac{\partial K_p}{\partial M_q} \right)_0 \quad \text{où} \quad p, q = x, y, z$$

Il résulte de l'équation (7) que les composantes de l'aimantation macroscopique évoluent selon des lois du type :

$$M_z - M_0 = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (8)$$

3 - Justification théorique de l'équation (7)

Nous développons ci-dessous un calcul utilisant la matrice densité du système de spins ; la théorie des fonctions aléatoires permet de donner une expression simplifiée à l'hamiltonien d'interaction spin-réseau (Bl-56) (Re-65) (Ab-67).

Soit $\mathcal{H}_1$ l'hamiltonien d'interaction spin-réseau d'éléments de matrice $\langle f_s | \mathcal{H} | f's' \rangle$ où $|f\rangle$ et $|s\rangle$ désignent des états propres respectivement de l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$ du système de spins et de l'hamiltonien $\mathcal{H}_L$ du réseau. Avec les notations classiques de BLOCH, ABRAGAM et REDFIELD, on a les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \sigma &= \text{Trace}_f \{ \rho \} \\ \frac{d\sigma}{dt} &= -i [(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1), \sigma] \\ \langle Q \rangle &= \text{Trace} \{ \sigma Q \} \end{aligned} \quad (9)$$

ρ, σ et Q désignant respectivement la matrice densité de tout le système, la matrice densité du système de spins et un opérateur de spin.

Faisons l'hypothèse (Ab-70) d'un temps de corrélation τ_c assez court de telle manière que l'on puisse écrire l'équation pilote de la matrice densité :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i [\mathcal{H}_0, \sigma] - \tau_c [\mathcal{H}_1(t), [\mathcal{H}_1(t), \sigma]] \quad (10)$$

L'hamiltonien $\mathcal{H}_0$ a pour expression :

$$\mathcal{H}_0 = -B_0 \sum_r \delta_r S_{rz} \quad (11)$$

où r désigne un spin particulier.

L'hamiltonien d'interaction spin-réseau $\mathcal{H}_1(t)$ est considéré comme un opérateur aléatoire stationnaire d'équation :

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_{j,q} \delta_j B_{1jq} S_{jq} \quad \text{où } q = x, y, z \quad (12)$$

où les B_{1jq} sont des fonctions aléatoires du temps.

Considérons la composante macroscopique M_z de l'aimantation. On a :

$$\langle M_z \rangle = \hbar \sum_r \gamma_r \langle S_{rz} \rangle = \hbar \sum_r \gamma_r \text{Trace} \{ \sigma S_{rz} \} \quad (13)$$

Des équations (9) à (13) on déduit :

$$\frac{d\langle M_z \rangle}{dt} = \hbar \sum_r \gamma_r \left\{ \begin{array}{l} -i \text{Trace} \{ [\mathcal{H}_0, \sigma] S_{rz} \} \\ -\tau_c \text{Trace} \{ \overline{[\mathcal{H}_1, [\mathcal{H}_1, \sigma] S_{rz}]} \} \end{array} \right\} \quad (14)$$

de la forme :

$$\frac{d}{dt} \langle M_z \rangle = \hbar \sum_r \gamma_r (A_r + B_r) \quad (15)$$

Considérons le terme $\sum_r \gamma_r A_r$. En utilisant les relations de commutation (Me-65) on peut l'écrire :

$$\sum_r \gamma_r A_r = -i \sum_r \gamma_r \text{Trace} \{ \sigma [\mathcal{H}_0, S_{rz}] \} \quad (16)$$

et compte tenu de l'équation (11) ce terme s'annule (2).

Considérons maintenant le terme $\sum_r \gamma_r B_r$. On peut écrire :

$$\begin{aligned} \sum_r \gamma_r B_r &= - \sum_r \tau_c \gamma_r \text{Trace} \{ \sigma \overline{[\mathcal{H}_1, [\mathcal{H}_1, S_{rz}]]} \} \\ &= - \sum_r \tau_c \gamma_r \left\{ \begin{array}{l} \gamma_r^2 (\langle B_{1rx}^2 \rangle + \langle B_{1ry}^2 \rangle) \sigma S_{rz} \\ - \gamma_r^2 \langle B_{1rz} B_{1rx} \rangle (\sigma S_{rx}) \\ + \gamma_r^2 \langle B_{1rz} B_{1ry} \rangle (\sigma S_{ry}) \end{array} \right\} \quad (17) \end{aligned}$$

Supposons γ_y et les valeurs moyennes des fonctions aléatoires indépendantes de j (Wa-53).

L'équation (17) s'écrit finalement, en fonction des composantes macroscopiques de l'aimantation :

(2) Ce résultat peut être établi directement par un calcul de trace quand on remplace $\mathcal{H}_0$ par son expression (12).

$$\frac{d}{dt}(M_z - M_0) = -\hbar \gamma_c \gamma^3 \left\{ \begin{array}{l} (\langle B_{1x}^2 \rangle + \langle B_{1y}^2 \rangle)(M_z - M_0) \\ - \langle B_{1z} B_{1x} \rangle M_x \\ + \langle B_{1z} B_{1y} \rangle M_y \end{array} \right\} \quad (18)$$

L'équation (18), comme l'équation (6), est linéaire par rapport aux composantes macroscopiques de l'aimantation. D'une manière analogue, on peut obtenir les équations d'évolution des composantes M_x et M_y .

Dans le cas où les fonctions aléatoires B_{1q} sont corrélées, les équations (18) sont équivalentes à l'équation (7). Dans le cas où l'on suppose les B_{1q} non corrélées, les équations (18) redonnent l'équation classique (2).

4 - Discussion

La non corrélation entre les fonctions aléatoires B_{1q} est habituellement admise (Re-65) (Ab-61) même pendant la mise en équilibre du système de spins. Ainsi permet-elle de retrouver l'équation classique de BLOCH. Elle équivaut à introduire une approximation supplémentaire dans le modèle physico-mathématique traduit par l'équation (7) : en effet, quand on suppose le tenseur $\bar{\bar{K}}$ diagonal (c'est-à-dire l'évolution de chaque composante dépendant seulement de la composante de l'aimantation de même nom), l'équation (7) redonne aussi l'équation (2). Cette hypothèse ne semble pas toutefois indispensable et restreint la validité du modèle (Re-65).

L'équation (7) ne fait pas intervenir le nombre de niveaux du système. Elle s'applique donc a priori à un système à 2 niveaux (Ma-72). En fait, la mise en évidence expérimentale de plusieurs constantes de temps de relaxation exige que les amplitudes A_1 , A_2 et A_3 de l'équation (8) soient comparables et que les vitesses de relaxation ne soient pas trop grandes.

REFERENCES

- (Ab-61) A. ABRAGAM, "Les principes du magnétisme nucléaire", P.U.F., Paris (1961)
- (Ab-67) A. ABRAGAM, J. KIRSH, "Hyperfine Interactions", A.J. FREEMAN, R.B. FRANKEL, Academic Press, New-York, (1967) p. 365
- (Be-72) E.R. BERNSTEIN, D.R. FRANCHESCHETTI, Phys. Rev., 6, 1654, (1972)
- (Bl-46) F. BLOCH, Phys. Rev. 70, 460, (1946)
- (Bl-56) F. BLOCH, Phys. Rev. 102, 104, (1956)
- (Bo-70) M. BORG, R. BUISSON, C. JACOLIN, Phys. Rev., 18, 1917, (1970)
- (Do-64) P.L. DONOHO, Phys. Rev., 133, A 1080, (1964)
- (Ja-68) C. JACOLIN, Thèse, Grenoble (1968)
- (Ma-72) J. MARUANI, Communication privée
- (Me-65) A. MESSIAH, "Mécanique Quantique", Dunod, Paris, (1965) Tome I, p. 237
- (Pe-66) J. PESCIA, J. Physique, 27, 782, (1966)
- (Ra-66) D.K. RAY, T. RAY, P. RUDRA, Proc. Phys. Soc., (London), 87, 485, (1966)
- (Re-65) A.G. REDFIELD, Advances in Magnetic Resonance, 1, 1, (1965)
- (Sc-72) M. SCHWOERER, U. KONZELMANN, D. KILPPER, Chem. Phys. Let., 13, 272, (1972)
- (St-69) K.J. STANDLEY, R.A. VAUGHAN, "Electron Spin Relaxation Phenomena in Solids", HILGER, London (1969)
- (Wa-53) R.K. WANGNESS, F. BLOCH, Phys. Rev., 728, (1953)

ANNEXE n°II (Cf. IV-1.B Chapitre IV)

RECHERCHE D'UNE LOI GENERALE DES DEPENDANCES $T_1(f, T)$

a) Introduction du paramètre concentration :

Il peut être introduit de deux façons commodes :

1°) A partir de la distance R entre deux centres paramagnétiques, ce qui suppose uniforme la répartition de ceux-ci (Ko-60) (Po-71) ;

2°) A partir du nombre Z de plus proches voisins paramagnétiques (Bl-59) (Pr-64). En supposant une répartition uniforme, l'analyse combinatoire montre que la concentration des paires d'ions est proportionnelle à f^2 . Plus généralement, la concentration des amas d'ordre p est proportionnelle à f^p . Dans le cas le plus fréquent ($f \ll 1$), les amas majoritaires sont des paires dont l'ensemble constitue le réservoir intermédiaire.

b) Dépendances $T_1^{-1}(f, T)$: (Dans ce qui suit, nous supposons l'absence de "goulot d'étranglement" des phonons (Phonon-Bottleneck))

b_1 - Cas des faibles concentrations ($f < 10^{-4}$) : comme on l'a déjà vu, T_1 est indépendant de f et vérifie l'équation :

$$T_1^{-1} = \sum_i A_i T^{n_i} \quad (\text{IV-1 bis})$$

b_2 - Cas des concentrations moyennes : $10^{-4} < f < x$ (x , qui varie selon le sel, est le plus souvent compris entre 10^{-2} et 10^{-3}). La relaxation croisée devient effective à l'intérieur du système de spins et les amas apparaissent. La relaxation spin-réseau devient très complexe. On peut classer les différentes relaxations en deux groupes, selon que les amas jouent un rôle secondaire ou prépondérant :

1 - Relaxation croisée entre spins isolés (Bl-59) (Bl-62) (Ra-63) (Sc-66) (Go-68) : T_1 dépend à la fois de f et de T et vérifie une relation du type :

$$T_1^{-1} = A f^m + B T^n + C f^p T^q \quad (\text{IV-5})$$

Dans certains cas $B = C = 0$ et la courbe $T_1(T)$ présente un palier. L'exposant m ou p est égal à $(a + b - 1)$ quand la relaxation croisée est à $(a + b)$ spins (St-69).

2 - Relaxation croisée entre spins isolés et spins d'amas : (Bl-54) (Bl-59) (Gi-62) (Ra-63) (Ba-72). Quand la fréquence de résonance des spins isolés est proche

de celle des amas, la relaxation croisée (de constante de temps T_{21}) se produit. Les amas isolés relaxent avec un temps T_{1a} . Pour des amas d'ordre p deux cas sont à distinguer :

$$\alpha) T_{12} < T_{1a} :$$

$$\text{Alors } T_1^{-1} \propto f^{p-1} \cdot T_{1a}^{-1} \quad (\text{IV-6})$$

En général, les amas relaxent avec le réseau plus rapidement que les spins isolés et suivent les lois $T_{1a}(T)$ usuelles.

$$\beta) T_{12} > T_{1a} :$$

$$\text{Dans ce cas : } T_1^{-1} \propto f^p \cdot T_{12}^{-1} \text{ avec } \frac{\partial T_{12}}{\partial T} \approx 0 \quad (\text{IV-7})$$

b_3 - Cas des concentrations élevées ($x \leq f$) : le nombre d'amas croît (1) et leur ensemble constitue un système thermodynamique supplémentaire appelé Réservoir d'Echange (fig. IV-1) (Bl-54) (Gr-61) (Ri-65) (Bu-73)

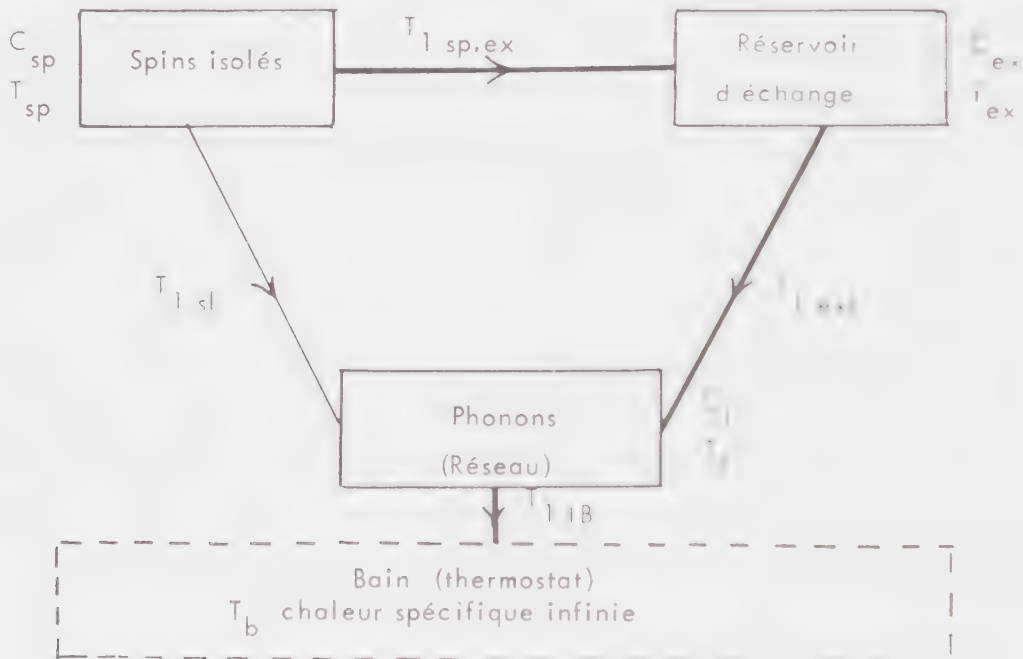


Fig. IV-1. Modèle de relaxation à trois réservoirs.

(1) Nous supposons qu'il s'agit essentiellement de paires.

Les chaleurs massiques, C_x et les constantes de conductibilité thermique (Va-40) deviennent des paramètres de relaxation. Supposons un excellent contact thermique entre le réseau et le bain ($T_1 \approx T_b$, $T_{\text{LB}} \ll$ et $C_L / T_{\text{LB}} \gg$). Le réservoir intermédiaire interviendra dans la relaxation si :

$$T_{1\text{mp.l}} \gg T_{1\text{mp.ex}}, T_{1\text{ex.l}}$$

On distingue plusieurs cas, selon les valeurs respectives des constantes de conductibilité thermique (Va-40) (Bl-54)

1) $\alpha_{\text{mp.ex}} \ll \alpha_{\text{ex.l}}$: le contact thermique est bon entre le réservoir d'échange et le réseau (Bl-54) :

$$T_1 \approx T_{\text{sp.ex}} \quad (\text{IV-8})$$

Le transfert d'énergie s'effectue grâce à la relaxation croisée entre deux espèces de spins (les spins isolés et les spins de paires) (Bl-62) (Ra-63). Le temps T_1 est donc indépendant de la température. Si la relaxation met en jeu a spins isolés et b spins de paires, T_1 satisfait la loi

$$T_1^{-1} \approx T_{1\text{sp.ex}}^{-1} \propto f^{a-1} f'^b \quad (\text{IV-9})$$

où f' désigne la concentration des paires ($f' \propto f^2$).

2) $\alpha_{\text{mp.ex}} < \alpha_{\text{ex.l}}$: (Ri-65) (Bl-54) (Po-64). Le temps $T_{1\text{sp.ex}}$ caractérise le transfert d'énergie des spins vers le bain et T_1 s'écrit :

$$T_1 \approx \frac{C_{\text{mp}} + C_{\text{ex}}}{C_{\text{mp}}} T_{1\text{mp.ex}} \quad (\text{IV-10})$$

avec
$$\partial T_{1\text{mp.ex}} / \partial T \approx 0$$

3) $\alpha_{\text{mp.ex}} > \alpha_{\text{ex.l}}$: $T_{1\text{ex.l}}$ caractérise maintenant le transfert de l'énergie des spins vers le bain et T_1 s'écrit (Bl-54) (Ri-65) :

(2) "La constante de conductivité thermique" (Va-40) (Ab-70) (Po-71) caractérise la vitesse de transfert de l'énergie thermique Q du système X vers le système Y :

$$dQ / dt = \alpha_{XY} (T_x - T_y)$$

avec
$$\alpha_{XY} = C_x \cdot T_{1xy}^{-1}$$

$$T_1 \approx \frac{C_{sp} + C_{ex}}{C_{ex}} T_{1ex,l} \quad (IV-11)$$

4) $\alpha_{sp,ex} \gg \alpha_{ex,l}$: le contact thermique est excellent entre les spins isolés et les spins en échange :

$$T_1 \approx T_{1ex,l} \quad (IV-12)$$

Le temps $T_{1ex,l}$ peut être déduit des théories de GRIFFITHS et RICHARDS (Gr-61) (Ri-65) sur les sels concentrés. Quand tous les sites permis sont pourvus, chaque ion est entouré de Z proches voisins paramagnétiques. On a alors :

$$\text{- pour le processus direct : } T_1^{-1} \propto Z^2 J^6 T \quad (IV-13)$$

$$\text{- pour le processus RAMAN : } T_1^{-1} \propto Z J^4 T^n \quad (IV-14)$$

(J désigne la constante d'échange (3)).

Pour la concentration f , chaque centre voit seulement Zf proches voisins et les relations précédentes s'écrivent :

$$T_1^{-1} \propto f^2 \cdot T \quad (IV-15)$$

$$T_1^{-1} \propto f \cdot T^n \quad (IV-16)$$

Dans les cas 3 et 4 l'évaluation de T_1 nécessite l'utilisation des relations (IV-9), (IV-15), (IV-16) et la connaissance du facteur C_{sp} / C_{ex} . Le rapport des chaleurs massiques est déterminé à partir des relations (Bl-54) (Pr-64) :

$$\begin{aligned} C_{sp} &\propto N (h \gamma)^2 \\ C_{ex} &\propto n (h \gamma_{ex})^2 \end{aligned} \quad (IV-17)$$

où N et n désignent respectivement les concentrations en spins isolés et en spins de paires.

b_4 - Cas des très fortes concentrations (Bl-54) (An-53) (Gr-61) (Ri-65)

Pour f très grande, les spins ne sont plus isolés et l'hamiltonien du système de spins s'écrit (Po-71) :

(3) Ces résultats appliqués aux radicaux libres concentrés montrent que $T_{1ex,l}$ est très petit devant $T_{1sp,ex}$ de sorte que l'on a ((Ri-65) et paragraphe b_4) :

$$T_1 \approx T_{1sp,ex} \approx T_2$$

$$\mathcal{H}_{\text{spins}} + \mathcal{H}_{\text{échange}} + \mathcal{H}_{\text{dipolaire}}$$

ou

$$\mathcal{H}_{\text{échange}} \gg \mathcal{H}_{\text{spins}}, \mathcal{H}_{\text{dipolaire}}$$

L'interaction dipolaire permet la transformation de l'énergie ZEEMAN en énergie d'échange. Il y a transfert d'énergie aux phonons puisque l'interaction dipolaire ne commute pas avec l'interaction d'échange.

Pour $T > T_N$ (température de NEEL), la relaxation s'effectue surtout par l'intermédiaire des phonons, les magnons jouant un rôle négligeable. On a sensiblement :

$$\frac{\partial T_1}{\partial T} \approx 0 \quad \text{et} \quad T_1 \approx T_2 \quad (\text{IV-18})$$

Le tableau I du Chapitre IV rassemble les différentes dépendances $T_1^{-1}(f, T)$ envisagées ci-dessus.

c) Vérifications sur les résultats de la littérature :

Dans le tableau I bis nous donnons un certain nombre d'exemples obtenus à partir d'expériences. Ces exemples constituent une bonne vérification des lois théoriques énoncées précédemment.

Echantillon	f %	T°K	$T_1^{-1}(f)$ Expéri.	$T_1^{-1}(f)$ Théori.	$T_1^{-1}(T)$ Expéri.	Commentaires	Réf.
$Al_2O_3 : C_r^{3+}$	0,03 - 0,78	1,4	f^2	f^2 (IV-15)	—	Relaxation par Réservoir d'échange	Pa-60
$Al_2O_3 : C_r^{3+}$	0,04 - 0,2 0,2 - 0,55	2 - 20 2 - 20	f f	f (IV-6) f (IV-6)	T_2 T_1	Relaxation par paires isolées	Fe-63
$MgWO_4 : C_r^{3+}$ $ZnWO_4 : C_r^{3+}$	0,1 - 0,16 0,16 - 0,27	2,5 - 4,2 1,6 - 2,5	f^3 f	f^3 (IV-7) f (IV-6)	$\frac{\partial T_1}{\partial T} = 0$ T	Relaxation par paires iso- lées	(Al-64)
$(NH_4)_2P_2Cl_6$: I_r^{4+}	0,5 - 8,5	1,2 - 5	f^2	f^2 (IV-6)	$exp - \frac{\Delta}{RT}$	Relaxation par triades isolées	Hs-66
$ZnWO_4 : C_0^{2-}$	0,01 - 0,5	1,5 - 4,2	f^2	f^2 (IV-6)	$exp - \frac{\Delta}{RT}$	Relaxation par triades isolées	Bo-72
$K_3C_0(CN)_6$ Fe $3+$	1 - 3,5	1,5 - 5	$\frac{\partial T_1}{\partial f} = c$	$\frac{\partial T_1}{\partial f} = c$ (IV-12)	$AT + BT^2$ $+ Cexp - \frac{\Delta}{RT}$	Relaxation par réservoir d'échange	Ra-63
$K_3C_0(CN)_6$ Fe $3+$	0,013 - 0,5 0,5 - 0,99	1,5 - 4 1,5 - 4	f^2 f^2	f^2 (IV-5) f^2 (IV-2)	$\frac{\partial T_1}{\partial T} = 0$	Relaxation par triades iso- lées Relaxation croisée avec réservoir d'échange	Te-67
$Al_2O_3 : C_r^{3+}$	0,09 - 0,65 "	4,2 77	f^2	f^2 (IV-15) f (IV-16)	—	Relaxation par le réservoir d'échange "	Mb-60
$Al_2O_3 : C_r^{3+}$	0,08 - 0,12 0,12 - 0,38	1,4 - 50 1,4 - 50	$\frac{\partial T_1}{\partial f} = c$ f^2	$\frac{\partial T_1}{\partial f} = c$ (IV-16) f^2 (IV-2)	$AT + BT^2$ $+ Cexp - \frac{\Delta}{RT}$	Relaxation spins de paires - phonons Relaxation croisée spins de paires - spins isolés	Gi-62

$Al_2O_3 : C_r^{3+}$	0,08 - 0,20	1,4 - 50	$\frac{\partial T_1}{\partial P} = 0$	$\frac{\partial T_1}{\partial P} = 0$ (IV-1bis)	$A^1T + B^1T^7$	Relaxation spins isolés - phonons	Gi-62
"	0,20 - 0,38	1,4 - 10 20 - 100	f^2 f	f^2 (IV-15) f (IV-16)	T^7 T	Relaxation par paires en échange	Gi-62
$Al_2O_3 : Fe^{3+}$	0,02 - 0,05	2 - 5	f^2	f^2 (IV-5)	T	Relaxation croisée	Ka-63
$K_3C_0(CN)_6 : Fe^{3+}$	0,24 - 1	1,3 - 1,4 1,4 - 1,7	f^2 f	f^2 (IV-15) f (IV-16)	A^1T $A^1T + B^1T^9$	Relaxation par paires en échange	Ra-63
$K_3C_0(CN)_6 : Fe^{3+}$	0,1 - 0,46	0,04 - 0,4 0,4 - 4 4	f^5 f^5 f	f^5 (IV-11,15) f^5 (IV-9) f (IV-16)	T $\frac{\partial T_1}{\partial T} = 0$ T^9	Relaxation par réservoir d'échange Relaxation croisée d'ordre élevé Relaxation croisée entre paires et réseau	Pr-64
$Cu_n^{x1-x}Zn^{50}K_2^{42}6H_2O : Cu^{2+}$	0,2 - 5	1,2 - 3 5 - 14	f f	f (IV-6) f (IV-6)	T T^9	Relaxation par paires isolées	Gi-65
$ZnW_4O_{14} : C_r^{3+}$	0,08 - 0,3 0,3 - 0,8	1,5 et 4,2 1,5 - 4,2	$\frac{\partial T_1}{\partial P} = 0$ f	(IV-1bis) f (IV-6)	T^2	Relaxation spins-phonons Relaxation par paires iso- lées	Or-66
$YAsO_4 : Yb^{3+}$	0,01 - 1	1,6 - 2 3 - 4,2	f f	f (IV-6) f (IV-6)	T^2 T^9 T	Relaxation par paires isolées	Ka-72
$Al_2O_3 : Fe^{3+}$	0,04 - 0,25	5	f	f (IV-6)	—	Relaxation par paires isolées	Pe-72

Tableau I bis - Exemples de dépendances $T_1^{-1}(f,T)$ vérifiant les lois du Tableau I.

Tableau IV - Table des principaux résultats de relaxation dans les triplets organiques et ioniques
(Ce tableau continue les tables établies par Standley et Vaughan (St-69))

* Résultats établis au cours de ce travail.

A	B	C	D	E
Molécule - Ion matrice Concentration autres détails	Méthode expérimentale fréquence - température	Résultats expérimentaux prédictions théoriques	Commentaires	Références
TRIPLETS ORGANIQUES				
$C_{10}H_8$ dans $C_{10}D_8$ 0,2 % - 10 %	4,2 °K 9,4 GHz	$\Delta M = 1$ 0,2 % $T_1^x = 0,22$ s $T_1^y = 0,40$ s $T_1^z = 0,45$ s $T_1^{-1} \propto c^2$	$T_1 \approx 1/3,2$ W Expérience sur OSP (optical spin polarization). La relaxation spins-phonons ne constitue pas l'objet de la manipulation.	(Sc-69)
Pyrène d 10 dans fluorène 5.10^{-3}	300°K - 80°K $B_0 \parallel z$ méthode de saturation continue	$\Delta M = 1$ $\partial T_1 / \partial T > 0$ $T_1 \approx 10^{-5}$ s $T = 253^\circ K$	$T_1 \propto T^{2,5}$ * Hypothèse : le mouvement des excitons provoque la modulation de D et E	(St-70)
Cristaux d'anthrarène et de naphthalène	35 GHz 300°K 100°K Méthode de saturation continue	$\Delta M = 1$ anthracène $B_0 \parallel x^*$ 10^{-6} s $B_0 \parallel y^*$ 3.10^{-7} s naphthalène $B_0 \parallel x^*$ $6,6.10^{-8}$ s $B_0 \parallel y^*$ $6,7.10^{-8}$ s	Processus : modulation de D et E due au mouvement incohérent des excitons	(Ha-70)

2 méthyl-naphtalène dans naphthalène deutérié anthrarène et pyrène dans fluorène deutérié 0, 2 %	4,2° K	$\Delta M = 1$ $B_0 // y, x$ 0,3 s $B_0 // z$ 1 s (consulter table 1 de la publication)	L'étude de la relaxation ne constitue pas l'objet de la manipulation (O.E.P. "optical electron spin polarization")	(Si-70)
pyrazine d 4	$B_0 = 0$ 1,5 - 7,9° K Méthode non précisée	direct $T < 5^\circ K$ $\Delta M = 1$ Raman $T > 5^\circ K$ $\Delta M = 1$	Pas de conclusion sur la nature spin-orbite ou spin-spin des processus de relaxation	(Ha-71)
Nd8, An d Bi d, Ph d 10 dans éthanol	77° K Méthode de saturation continue	$\Delta M = 1$ $T_1^x T_1^y T_1^z \approx 10^{-7} s$ $\Delta T_1 / T_1 \approx 25 \%$ anisotropie plus faible et moins axiale que dans monocristaux; diminution de T_1	Réduction non uniforme de structure microcristalline autour des molécules actives	(Ch-71)
a) 0,2 % Nh8 dans Nd8 b) 1 % quinoxaline dans Nd8 c) quinoxaline dans durène (concentration non précisée)	1,5 - 4,2° K 3 - 50 kG Méthode du rapport des intensités des raies	$\Delta M = 1$ a) $\partial T_1^{-1} / \partial T = 0 T_1^{-1} = 2,3 s^{-1}$ $T_1^{-1} \propto c^{1,5}$ (Si-68) b) $0,3 T + 1,6 \cdot 10^{-8} T^8 s^{-1}$ $\partial T_1^{-1} / \partial B_0 < 0$ c) $0,3 T + 6 \cdot 10^{-3} T^9 s^{-1}$	Hypothèses : a) relaxation croisée avec paires b) c) libérations des molécules plus efficace que la modulation de D et E quand B_0 non // aux axes principaux	(Sc-72) (Si-68)
Cristal de fluorène (X traps par dibenzothiophène)	1,6 - 4,2° K ESR optique	$\Delta M = 1$ 1,6° K T_1^{-1} moyenne = $2,5 s^{-1}$	L'étude de la relaxation ne constitue pas l'objet de la manipulation (détermination des constantes de la cinétique de l'état triplet)	(Si-72)

1 - 4 dibromonaphtalène	1,4° K 35 GHz Méthode de saturation continue	$\Delta M = 1$ 1,4° K $B_0 \parallel a$ entre $10^{-5} - 10^{-6}$ s pour excitons ($1,5 \cdot 10^{-6}$ s théorique)	Processus : Modulation de la structure fine par hopping entre molécules non équivalentes sauts AB à l'origine de la relaxation	(Sc-72)
Quinoxaline dans durène et dans Nd8 0,1 %	2,6° K 9,4 GHz Méthode de saturation pulsée	$\Delta M = 1$ $T_1^{-1} (\Theta)$ pour les 4 transitions dans chaque plan principal dans Nd8, extrême en coïncidence pour les 4 raies décalage par rapport aux extrême des champs de résonance dans durène, décalage entre les extrême des raies A, B et des champs de résonance	Hypothèses : - dans Nd8 : trap to trap energy transfer - dans durène : libérations des molécules	(Ko-73)
Nd8 Nh8 Ph10 Pd10 dans éthanol $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	77° K Méthode de modulation 9,3 GHz	$\Delta M = 2$ Pd10 $T_1 (c)$ T_1 varie avec molécule T_1 augmente avec deutération T_1 diminue avec la concentration	Comparaison à résultats pour $\Delta M = 1$ de (Ch-71) et (Wo-71) Hypothèses : - mécanismes différents pour verres et cristaux - mécanismes différents pour $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$ - relaxation par les agrégats aux concentrations élevées	(Lo-73) *
Nd8 Nh8 Ph10 Pd10 dans éthanol $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	77° K Méthode de modulation 9,3 GHz	$\Delta M = 1$ $\Delta M = 2$ $T_1^{-1} \propto D^2$ $T_1^{-1} (c) \propto c^2$ $1 \leq n \leq 2$	Processus proposés : - modulation par les phonons du tenseur de structure fine - $c < 5 \cdot 10^{-4}$: modulation de l'interaction dipolaire intramoléculaire	

"	"	Influence de la deutération : $T_1 \text{ deutérié} > T_1 \text{ protonné}$	$- 5 \cdot 10^{-4} < c < 2 \cdot 10^{-3}$: modulation par les phonons de l'interaction dipolaire intermoléculaire (ou relaxation croisée par les paires) - explication qualitative de l'allongement du T_1 de l'espèce deutériée.
TRIPLETS IONIQUES			
Ni^{2+} dans MgO Fe^{2+} dans MgO	1,8 - 7° K méthode de saturation pulsée bande x	RSR pour $\Delta M = 1$ RPE pour $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$ $T_1(\Theta)$ pour Fe^{2+} à 4,2° K $T_1(\Theta)$ pour Ni^{2+} à 4,2° K Rapport T_1 ($M=1$) / T_1 ($M=2$) à 4,2° K	Meilleur accord avec théorie $^{2+}$ pour Fe^{2+} que pour Ni^{2+} (Le-67)
a) Ni^{2+} dans MgO $3 \cdot 10^{-4}$ b) Fe^{2+} dans MgO $6 \cdot 10^{-4}$	9,2 GHz méthode de saturation pulsée 3 - 50° K	$\Delta M = 1$ a) $T_1^{-1} = AT + BT^7 + C$ b) $T_1^{-1} = AT + BT^7 + D \exp(-\Delta/kT)$	Hypothèse : a) C peut être dû à la relaxation croisée (Jo-67)
Ni^{2+} dans MgO	9,3 GHz 123° K 136° K Méthode des largeurs de raie	$\Delta M = 1$	L'objet de cette manipulation est l'étude de la structure et de l'origine de la raie $\Delta M = 1$ (Sm-69)

Ni^{2+} dans MgO $2 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-3}$	4,2 - 160°K méthode de modulation 9,3 GHz	$\Delta M = 1$ $T_1(f) \propto fT$ $T_1(f) \propto fT^n$ $T_1(T) \propto T^n$ $T_1(T) \propto T^n$ $2,76 < n < 3,15$ $\Delta M = 2$ 77°K $\partial T / \partial \theta \approx 0$ $\Delta M = 1$ 77°K $ T_1^{-1} - (T_1^{-1})_{\max} \propto \sin^2 \theta \omega_0^2$	$\Delta M = 2$ $\Delta M = 1$ $\left\{ \begin{array}{l} \Delta M = 1 \\ 4,2^\circ \text{K} \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} \Delta M = 1 \\ 77^\circ \text{K} \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} 45 \text{ T } 160 \\ \Delta M = 1 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} 45 \text{ T } 160 \\ \Delta M = 2 \end{array} \right.$	- Relaxation par les paires isolés - Anomalies à la dépendance en T^{-1} conforme aux prévisions (Ku-68) (Ra-68) (Ra-70) pour $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$ - Allure des variations angulaires conforme aux prévisions mais écart dans le facteur d'anisotropie dû sans doute à la concentration	*
Fe^{2+} dans MgO 10^{-4}	4,2 - 13°K 9 GHz méthode de saturation pulsée	$\Delta M = 1$ $T_1^{-1} = AT$ $T \propto 8^\circ \text{K}$ $T_1^{-1} = A' \exp(-\Delta(E_T)/T) > 8^\circ \text{K}$		Relaxation des spins isolés processus direct processus Orbach	(Wi-68)
Autres Systèmes Ioniques Triplets (1) : Ni^{2+} dans sels de Tutton 10 % - 40 %	Méthode non résonante 4,2 - 1,5°K 60 kgauss	T_{CR} (B_0) T_{CR} (B_0)		Relaxation croisée multiple, avec champs de résonance supérieurs à 4 kgauss, entre les trois niveaux du système.	(Am-72)
Ni^{2+} dans $\text{ZnS}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,02 - 100 %	Méthode de saturation pulsée 3,8 - 4,4 GHz 1,8 - 4,2°K			Relaxation dans un système à 2 niveaux constitués par les niveaux $ +1\rangle$ et $ -1\rangle$ du triplet (Système de 2 équations d'évolution)	(Bo-59)

Ni^{2+} dans $Z_n S_6 F_6 \cdot 6H_2O$	méthode de saturation pulsée 9,4 GHz 1,4 - 4,2°K		Relaxation dans un système à 2 niveaux $ -1 \rangle$ et $ 0 \rangle$ du tri- plet (Système de 2 équations d'évolution seulement)	(Va-65)
---	---	--	---	---------

(1) Un système triplet est caractérisé par un hamiltonien de spins statique $\mathcal{H}(B_0, S, I)$ où le spin effectif S a pour valeur 1.

Certains triplets ioniques se comportent en fait comme des systèmes à deux niveaux du point de vue relaxation dans les expériences développées à ce jour (Bo-59) (Va-65).

D'autres systèmes triplets n'ont pas encore donné lieu à des études de relaxation.

Il s'agit des ions V^{3+} C_r^{4+} T_i^{2+} (Ab-70).

TABLE DES MATIERES *

	pages
INTRODUCTION	
CHAPITRE I : Théorie de la méthode de mesure	1
CHAPITRE II : Le spectromètre	47
CHAPITRE III : Les vérifications expérimentales	101
CHAPITRE IV : Quelques problèmes de la relaxation spins-phonons dans les ions de transition	143
CHAPITRE V : Quelques aspects de la relaxation spins-phonons dans les molécules phosphorescentes	181
CONCLUSION	213
ANNEXE I : (Cf. I-4.D chapitre I) Equations phénoménologiques applicables au cas de plusieurs constantes de relaxation spins-phonons	217
ANNEXE II : (Cf. IV-1.B chapitre IV) Recherche d'une loi générale des dépendances $T_1(f, T)$	223
ANNEXE III : (Cf. V-3 chapitre V) Table des principaux résultats de relaxation dans les triplets organiques et ioniques	230

* On trouvera un sommaire détaillé et une bibliographie respectivement au début et à la fin de chaque chapitre.

Autorisation de Soutenance accordée

TOULOUSE, le 14 MARS 1974

Le Président
de l'Université PAUL-SABATIER,



L. LARENG

